

Zur Kristallchemie ausgewählter
Erdalkalipseudohalogenomercurate (II)

von
Hans-Ulrich Hummel
aus Duderstadt

Zur Kristallchemie ausgewählter Erdalkalipseudohalogenomercurate (II)

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

zur

Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Hans-Ulrich Hummel
aus Duderstadt

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen
Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung:	01.03.1983
Vorsitzender der Promotionskommission:	Professor Dr. K. Jacobs
Erstberichterstatter:	Professor Dr. K. Brodersen
Zweitberichterstatter:	Professor Dr. D. Sellmann

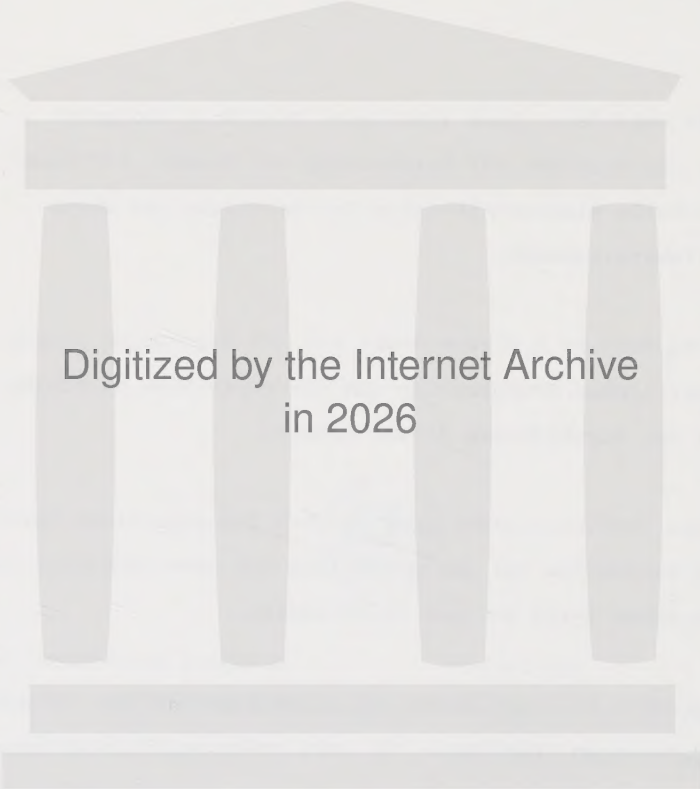
Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie I der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg in der Zeit von September 1980 bis Januar 1983 angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof.Dr.K.Brodersen für die Anregung zur Bearbeitung des Themas, für seine wertvolle wissenschaftliche Unterstützung und stete Hilfsbereitschaft.

Herrn Prof.Dr.H.P.Beck danke ich für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die wertvollen Ratschläge bei der Durchführung dieser Arbeit.

Herrn Prof.Dr.D.Breitinger bin ich für zahlreiche Anregungen und Ratschläge bei der Erstellung des schwingungsspektroskopischen Teils zu Dank verpflichtet.

Besonders herzlich danke ich allen Angestellten und Mitarbeitern des gesamten Institutes für ihre ständige Hilfsbereitschaft.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546206_0040

Für Jutta und Chiara

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung	1
2. Literaturübersicht	3
2.1. Die Strukturchemie des Hg(II) in seinen Verbindungen	3
2.2. Das Bindungsverhalten von Thiocyanat und Cyanid	4
2.3. Die Erdalkalithiocyanate	9
2.4. Die Strukturen der Quecksilberpseudohalogenide $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$	10
2.5. Tetrathiocyanatomercurate(II) zweiwertiger Metallkationen	10
2.6. Dicyanothiocyanatomercurate(II) einwertiger Metallkationen	13
3. Problemstellung	15
4. Röntgenographischer Teil	16
4.1. Zur Kristallchemie ausgewählter Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II)	16
4.1.1. Vorbemerkung	16
4.1.2. Kristalldaten der untersuchten Verbindungen	18
4.1.3. Strukturuntersuchungen an Erdalkalitetrathiocyanatomercuraten(II)	21
4.1.4. Beschreibung und Diskussion der Strukturen von $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	25
4.1.5. Strukturbeschreibung und Diskussion des $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	32
4.1.6. Strukturbeschreibung und Diskussion des $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	38

	Seite
4.1.7. Zusammenfassende Betrachtung der Strukturen der Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II)	45
4.2. Zur Kristallchemie der Erdalkalidicyanothiocyanatomercurate(II)	49
4.2.1. Vorbemerkung	49
4.2.2. Kristalldaten der untersuchten Verbindungen	50
4.2.3. Zur Problematik der Strukturbestimmungen an Erdalkalidicyanothiocyanatomercuraten(II)	54
4.2.4. Strukturbeschreibung und Diskussion des $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	57
4.2.5. Die Grundstruktur des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	65
4.2.6. Beschreibung und Diskussion der Strukturen von $\text{M}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Sr}$ und Ba	70
4.2.7. Vergleichende Betrachtung der Strukturen der Verbindungsklasse $\text{M}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ und Ba	75
5. Spektroskopischer Teil	81
5.1. Allgemeines	81
5.2. Die Schwingungsspektren der Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II)	86
5.2.1. $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	89
5.2.2. $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	90
5.2.3. $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	91
5.3. Die Schwingungsspektren der Erdalkalidicyanothiocyanatomercurate(II)	92
5.3.1. $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	94

	Seite
5.3.2. $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	95
5.3.3. $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	96
5.3.4. $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	97
6. Experimenteller Teil	98
6.1. Ausgangsverbindungen	98
6.2. Tetrathiocyanatomercurate (II)	98
6.2.1. Darstellung	98
6.2.2. Analysenwerte	100
6.2.3. Thermogravimetrische Untersuchungen	101
6.3. Dicyanothiocyanatomercurate (II)	102
6.3.1. Darstellung der Erdalkalidicyanothio- cyanatomercurate (II)	102
6.3.2. Analysenwerte	103
6.3.3. Thermogravimetrische Untersuchungen	104
6.4. Analysenmethoden	105
6.5. Dichtebestimmungen	106
6.6. Thermoanalytische Untersuchungen	107
6.7. Schwingungsspektren	107
6.8. Röntgenographische Untersuchungen	108
6.8.1. Pulveraufnahmen	108
6.8.2. Einkristallaufnahmen	109
6.8.3. Diffraktometermessungen	109
6.9. Durchführung der Berechnungen	109
7. Tabellen der Guinieraufnahmen	111

	Seite
8. Zusammenfassung	119
9. Literaturverzeichnis	122

1. Einleitung

Pseudohalogenoverbindungen zeichnen sich durch eine grosse Strukturvielfalt aus, da die komplexe Gestalt der Pseudohalogenide, sowie das Vorliegen verschiedener Donoratome in den molekularen Anionen, zahlreiche Variationen der Bindungsmöglichkeiten zulässt. Durch den bivalenten Charakter z. B. der linearen Anionen (NCO^- , NCS^- , NCSe^- , CNO^- , N_3^- und CN^-) können koordinative Bindungen über unterschiedliche Donoratome gebildet werden, was eine Vielzahl von möglichen Bindungsisomeren zulässt. Kennzeichnend für Pseudohalogenide ist auch ihre Fähigkeit zur Ausbildung von Ligandenbrücken in verschiedensten Geometrien [1,2].

Die durch die Liganden bedingte Strukturvielfalt in den Pseudohalogenokomplexen erfährt durch das Zentralatom eine wesentliche Erweiterung. Vorallem in Verbindungen mit Nebengruppenelementen mit aufgefüllter d^{10} - Schale, für die Ligandenfeldeffekte keine wesentliche Rolle spielen, wird der Strukturtyp durch die Donorfähigkeit und den Raumbedarf der Liganden bestimmt [3].

In Hg(II) - Verbindungen sollten Donatoren X hoher Elektronegativität zum Auftreten digonaler HgX_2 - Gruppen führen, wogegen weniger elektronegative

Liganden Y annähernd tetraedrische HgY_4 - Gruppen bedingen [4]. Gute Donatoratome begünstigen demnach eine Erhöhung der Koordinationszahl des Quecksilbers in seinen Verbindungen.

Seit langer Zeit ist bekannt, daß in vielen ternären Pseudohalogenomercuraten(II) auch das Gegenion in erheblichem Umfang den strukturellen Aufbau des Komplexes beeinflusst [5,6,7,8]. Da das Pearsonsche Konzept nicht nur auf das System Zentralion - Ligand, sondern auch auf das System Zentralion - Gegenion anwendbar ist, ergeben sich weitreichende Konsequenzen für die Stabilisierung bestimmter Strukturvarianten durch geeignete Gegenionen [9,10].

2. Literaturübersicht

2.1. Die Strukturchemie des Hg(II) in seinen Verbindungen

Hg(II) bevorzugt in vielen seiner Verbindungen eine relativ kleine Koordinationszahl; häufig treten nahezu lineare digonale Baugruppen HgX_2 auf. Diese können durch geeignete Donatoren zu komplexen Koordinationspolyedern aufgeweitet werden [11].

Eine empirische Beschreibung dieses Verhaltens liefert GRDENIC[4]. Die Donorfähigkeit der Liganden wird für die Koordination als entscheidendes Kriterium angesehen. Nur mit starken Donatoren ist eine Aufweitung der Koordinationssphäre zu erreichen. In der Verbindung $\text{CsHg}(\text{NCO})_3$ liegen digonale $\text{Hg}(\text{NCO})_2$ - Baugruppen vor, während der Komplex $\text{CsHg}(\text{CN})_3$ planare $\text{Hg}(\text{CN})_3$ - Strukturelemente enthält[5,8,12].

Nach NYHOLM [13] führt eine relativistische Stabilisierung des 6s AO's vom Quecksilber zu einer grossen 6s - 6p - Aufspaltung und damit zu einer erschwerten Ausbildung von Hybridorbitalen mit hohem p - Charakter. Die Hybride mit hohem s - Anteil führen aber zu kleinen Koordinationszahlen für Hg(II) in seinen Verbindungen.

Nach DUNITZ und ORGEL [14] sind die Differenzen der 6s - 6p - AO's von Hg und die der 4s - 4p - AO's von Zn von vergleichbarer Grössenordnung. Hingegen wird für

die 5d - 6s - Energiedifferenz für Hg ein wesentlich geringerer Wert als beim Zn gefunden. Danach sollte eine bevorzugte d - s - Hybridisierung für die kleinen Koordinationszahlen des Hg in vielen seiner Verbindungen verantwortlich sein.

Nach neueren spektrometrischen und rechnerischen Befunden trägt die 6s - Funktion des Hg(II) nur wenig zur Ausbildung der oft beobachteten kleinen Koordination bei [3]. Die Strukturchemie des Quecksilbers wird statt dessen auf der Basis von Wechselwirkungen zwischen den 5d - AO's vom Hg mit den p - AO's der entsprechenden Liganden erörtert.

2.2. Das Bindungsverhalten von Thiocyanat und Cyanid

In Tabelle 2.1 sind einige Beispiele für Bindungstypen des SCN und CN zusammengefasst, wie sie in vielen Strukturen gefunden, bzw. aufgrund spektrometrischer Beobachtungen postuliert werden.

Bindungsarten	Beispiele	Literatur
$M-CN$	$Hg(CN)_2$	[15]
$M-NC$	$[Co(trien)(NC)_2]ClO_4$	[16]
$M-CN-M$	$[CH_3HgCNHgCH_3]^+ NO_3^-$	[17]
$M-NCS$	$K_2Zn(NCS)_4 \cdot 4 H_2O$	[18]
$M-\underset{\substack{ \\ N}}{S}C$	$Hg(SCN)_2$	[19]
$M-SCN-M$	$AgSCN$	[20]
$M-SCN-M'$	$CoHg(SCN)_4$	[21]
$M-NCS \begin{smallmatrix} \nearrow M \\ \searrow M \end{smallmatrix}$	$[(CH_3)_3Pt(NCS)]_4$	[22]
$\begin{smallmatrix} M \\ \diagdown \\ M \end{smallmatrix} - SCN$	$[C_6H_5Hg(SCN)]_2$	[23]
$\begin{smallmatrix} M \\ \cdots \\ M' \end{smallmatrix} - SCN$	$K_2Pd(SCN)_4$	[24]
$SCN \begin{smallmatrix} \nearrow M \\ \searrow M \end{smallmatrix}$	In Intermediaten	[25]

Tab. 2.1. Bindungsverhalten von Cyanid und Thiocyanat.

Isomerieerscheinungen in Thiocyanatoverbindungen hängen in erster Linie von der Art des Zentralions ab. Nach AHRLAND - CHATT - DAVIES und SCHWARZENBACH [26,27] werden die Metallkationen in zwei Gruppen unterteilt. Die Metalle der Klasse a sind gemäß des Pearson - Konzepts [9] als harte Säuren zu bezeichnen. Sie bevorzugen harte Basen als Bindungspartner und bilden N - Isothiocyanate. Die Metalle der Klasse b stellen dagegen weiche Säuren dar, die bevorzugt S- Thiocyanate bilden. Bindungsisomere sind daher hauptsächlich im Zwischenbereich harter und weicher Säuren zu erwarten. Eine numerische Erfassung der 'Härte' oder 'Weichheit' eines Metallkations ist über die Orbitalenergien möglich [28]. Tabelle 2.2 enthält einige typische Metalle der Gruppen a und b. Die $E^{\ddagger}$ repräsentieren die Härte bzw. Weichheit einer Lewis - Säure.

M^{2+}	Ion.pot./eV	Elektr.aff./eV	Orbit.energ./eV	$E^{\ddagger}$ /eV
Mg ²⁺	15,03	7,64	13,18	2,42
Ca ²⁺	11,87	6,11	10,43	2,33
Sr ²⁺	11,03	5,69	9,69	2,21
Ba ²⁺	10,00	5,21	8,80	1,89
Hg ²⁺	18,75	10,43	16,67	-4,64

Tab. 2.2. Charakteristische physikalische Größen einiger 'weicher' Lewis - Säuren.

Hg(II) als extrem 'weiche' Lewis - Säure sollte in allen Thiocyanatokomplexen die Bildung von S - Thiocyanaten bevorzugen.

Im Cyanidion ist eine Unterscheidung nach hartem und weichem Donoratom nicht ohne weiteres möglich. Mittels semiempirischen Berechnungen konnte gezeigt werden, daß das Kohlenstoffatom eine stärkere Basizität aufweist [29]. In Quecksilberverbindungen mit CN - Ionen werden daher Hg - C - Bindungen zu erwarten sein. Aufgrund der sehr ähnlichen Streuanteile des C - und N - Atoms im Cyanid ist ihre Unterscheidung mit röntgenographischen Methoden schwierig. In manchen Fällen ermöglicht eine Auswertung der thermischen Schwingungsellipsoide eine Zuordnung zu einer bestimmten Konfiguration [30]. Unter Umständen können auch Signifikanztests als geeignetes Mittel zur Unterscheidung zwischen C und N beitragen [31,32]. Im Falle des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ konnte die Cyanid - Metall - Koordination über Kohlenstoff durch eine Neutronenbeugungsuntersuchung bestätigt werden [15].

Der bifunktionelle Charakter der Ionen SCN^- und CN^- ermöglicht das Auftreten von end - to - end - Gruppierungen in ihren Komplexen. Für die Stabilität derartiger Brücken ist vorallem die Differenz in den Basizitäten der Metallzentren verantwortlich [33,38].

In Tabelle 2.3 sind einige Differenzen ΔE^+ zwischen verschiedenen Metallkationen und Hg^{2+} zusammengestellt. Die Möglichkeit zur Ausbildung von Brücken des Typs $\text{Hg} - \text{SCN} - \text{M}$ soll mit zunehmendem ΔE^+ steigen [38].

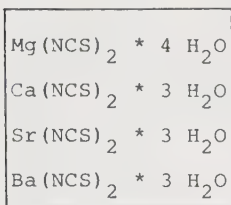
M^{2+}	$E^+ (\text{M}^{2+})$	$\Delta E^+ (\text{M} - (-4,99)) / \text{eV}$
Co	-0,38	4,61
Ni	-0,16	4,83
Mg	2,42	7,41
Ca	2,33	7,32
Sr	2,21	7,20
Ba	1,89	6,88

Tab. 2.3. Einige Werte E^+ verschiedener Metallkationen und Differenzen ΔE^+ zwischen Metallkationen und Hg^{2+} .

In Thiocyanato- und Cyanokomplexen, die neben Hg^{2+} als Metallzentrum noch eines der dargestellten Kationen M^{2+} enthalten, sollten ausgeprägte Brückeneigenschaften der Pseudohalogenide zu erwarten sein.

2.3. Die Erdalkalithiocyanate

Die Erdalkalithiocyanate liegen nur in hydratisierter Form vor [1].



Tab. 2.4. Die Erdalkalithiocyanate.

Über die Konstitution der Verbindungen mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$ und Sr existieren nur spektrometrische Untersuchungen. Für das Magnesiumthiocyanat wird eine Struktur mit SCN - Brücken, für die Ca - und Sr - Verbindungen ionischer Charakter vorgeschlagen [34,35,47] .

Die Struktur des $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurde kürzlich neu bestimmt [36]. Eine ältere Untersuchung von ZVONKOVA und ZHDANOV [37] beschreibt das Bariumthiocyanat als Dihydrat. In der Verbindung besitzt Barium eine tricapped trigonal prismatische Koordination, die aus vier N-, vier O- und einem S- Atom besteht.

2.4. Die Strukturen der Quecksilberpseudohalogenide

$\text{Hg}(\text{SCN})_2$ und $\text{Hg}(\text{CN})_2$

Die Struktur des $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ ist seit langem bekannt [19]. Quecksilber wird digonal von zwei S-Atomen der beiden SCN-Gruppen koordiniert. Durch lockere Wechselwirkung mit vier Stickstoffatomen entsteht eine verzerrt oktaedrische Umgebung für Quecksilber.

(Hg - S: 2,38 Å; Hg - N: 2,81 Å).

Auch in der Struktur des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zeigt das Quecksilber eine ausgeprägte Zweibindigkeit [15]. Jedes Hg-Atom ist annähernd linear durch zwei CN-Gruppen koordiniert, die über das C-Atom gebunden sind. Durch vier N-Atome benachbarter Moleküle wird eine verzerrt oktaedrische Umgebung für Hg erreicht.

(Hg - C: 2,015 Å; Hg - N: 2,742 Å; C - Hg - C : 175°).

2.5. Tetrathiocyanatomercurate(II) zweiwertiger

Metallkationen

Während Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MHg}(\text{SCN})_3$ und $\text{M}_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ mit M = K, Rb und Cs strukturell gut bekannt sind [39], existieren über Tetrathiocyanatomercurate(II) der Erdalkalitionen nur präparative Arbeiten

in der älteren Literatur. In Tabelle 2.5 sind die analytisch untersuchten Verbindungen zusammengestellt.

Verbindung	Literatur
$\text{MgHg}(\text{SCN})_4$	[40,41]
$\text{CaHg}(\text{SCN})_4$	[40]
$\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	[41]
$\text{SrHg}(\text{SCN})_4$	[41]
$\text{BaHg}(\text{SCN})_4$	[42]

Tab. 2.5. Die in der Literatur beschriebenen
Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II).

Umfangreiche Strukturuntersuchungen existieren dagegen für die Spezies $\text{M}'\text{Hg}(\text{SCN})_4$ mit $\text{M}' = \text{Co}, \text{Cu}, \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Fe}$ und Mn . In Tabelle 2.6 sind die metrischen Parameter einiger Vertreter zusammengestellt. Die Verbindungen mit $\text{M}' = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}, \text{Cd}$ und Co sind isomorph [43].

In den Spezies $\text{M}'\text{Hg}(\text{SCN})_4$ mit $\text{M}' = \text{Co}, \text{Zn}$ und Cd ist Quecksilber tetraedrisch durch vier S - Atome, das Gegenmetallion (M') durch vier N - Atome, ebenfalls tetraedrisch, koordiniert.

Verbindung	Gitterkonstanten/ $\overset{\circ}{\text{\AA}}$	Raumgruppe	Literatur
$\text{CoHg}(\text{SCN})_4$	$a = 11,109$ $c = 4,379$ $Z = 2$	$I \bar{4}$	[21]
$\text{CdHg}(\text{SCN})_4$	$a = 11,48$ $c = 4,33$ $Z = 2$	$I \bar{4}$	[44]
$\text{CuHg}(\text{SCN})_4$	$a = 9,03$ $b = 7,68$ $c = 15,15$ $Z = 4$	P bcn	[45,46]

Tab. 2.6. Einige Tetrathiocyanatomercurate(II)
mit Übergangsmetallkationen.

Im $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ besitzt das Cu - Atom eine verzerrt oktaedrische Umgebung. (Zwei Sätze äquidistanter N - Atome in der Ebene; Cu - N: $1,94 \overset{\circ}{\text{\AA}}$ und $1,85 \overset{\circ}{\text{\AA}}$; zwei Schwefelatome in axialer Position; Cu - S: $3,00 \overset{\circ}{\text{\AA}}$).
Hg(II) ist auch hier verzerrt tetraedrisch von vier S - Atomen umgeben.

In den Verbindungen des Typs $\text{MHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{ L}$
 ($\text{M} = \text{Co}$; $\text{L} = \text{py}$, diox, Ph_3P , THF; $\text{M} = \text{Ni}$;
 $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$) liegen die Gegenionen Co^{2+} und Ni^{2+}
 ebenfalls oktaedrisch koordiniert vor, während Hg
 seine tetraedrische Umgebung beibehält [48,49] .
 Die Aufweitung vom Tetraeder zum Oktaeder wird hier
 durch geeignete Donoratome der Lewis - Basen bewirkt.

2.6. Dicyanothiocyanaatomercurate(II) einwertiger Metallkationen

Obwohl Dicyanothiocyanaatomercurate(II) einwertiger
 Metallkationen gut bekannt sind, finden sich in der
 Literatur keine Hinweise auf die Existenz derartiger
 Komplexe mit zweiwertigen Kationen [50,51] .

In den Verbindungen $\text{MHg}(\text{CN})_2\text{SCN}$ ($\text{M} = \text{K}$, Rb , Cs)
 liegen nahezu lineare kovalente $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten
 vor. Die Thiocyanationen bilden dagegen nur schwache
 elektrostatische Wechselwirkungen zum Quecksilber aus.
 Dadurch wird ein Aufbau aus gestauchten, über Schwefel
 kantenverknüpften $[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{S}_4]$ - Oktaedern erreicht.
 Eine vergleichbare Geometrie ist im $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ oder im
 tetragonalen $\alpha\text{-NH}_4\text{HgCl}_3$ verwirklicht [52,53] .

In dieser Struktur alternieren Schichten von über vier Seitenflächen verknüpften NH_4Cl_8 - Würfeln mit Schichten von über vier Kanten verknüpften, gestauchten HgCl_6 - Oktaedern längs der c - Achse.

Von Interesse ist die unterschiedliche Bindung der Chloratome. Während die beiden kovalent an Hg gebundenen Cl - Atome noch an der Koordination von vier NH_4 - Kationen teilnehmen ($\text{Hg} - \text{Cl}: 2,34 \overset{\circ}{\text{Å}}$), ist das dritte Anion ohne feste Bindung an ein Kation in das Raumnetz der übrigen Atome eingelagert.

In den Dicyanothiocyanaatmercuraten(II) übernimmt das Cyanidion die Rolle des kovalent an Hg gebundenen Partners, wogegen SCN nur locker ins Gitter eingelagert wird. Durch Kippung der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Hanteln gegenüber der Normalen der Oktaederschichten werden N - N - Kontakte zwischen den Schichten verringert. Außerdem ist jede zweite Schicht um die Hälfte der Translationsperiode verschoben, wodurch für die Alkaliionen eine trigonal prismatische Umgebung gebildet wird [51].

3. Problemstellung

Nach der präparativen Erschliessung der Verbindungs-
klassen der Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II)
und der Erdalkalidicyanothiocyanatomercurate(II)
[54] soll durch eine Reihe von Strukturuntersuchungen
an einigen ausgewählten Vertretern ein Beitrag zur
Strukturchemie dieser Spezies geleistet werden.

In der Gruppe der Erdalkalidicyanothiocyanatomercurate(II)
sollte geprüft werden, ob der Übergang vom einwertigen
zum zweiwertigen Gegenmetallion Änderungen in der Ko-
ordinationssphäre des Quecksilbers induziert.

Bei den Erdalkalitetrathiocyanatomercuraten(II) bietet
sich dagegen der Vergleich mit den bekannten Verbin-
dungen $MHg(SCN)_4$ ($M = 3d$ - Übergangselement) an.

Von Interesse ist hier gleichsam die Koordination der
Metallzentren, sowie das Bindungsverhalten der SCN -
Gruppen.

4. Röntgenographischer Teil

4.1. Zur Kristallchemie ausgewählter Erdalkali- tetrathiocyanatomercurate(II)

4.1.1. Vorbemerkung

Die Darstellung der Verbindungen erfolgte durch Umsetzung äquimolarer Mengen der Erdalkalithiocyanate mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in einem Ethanol - Wasser - Gemisch (1 : 1) bei ca. 80^a C.

Die Lösungen der Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II) wurden dann eingeengt und zur Kristallisation im Exsikkator über CaCl_2 belassen.

Die anfallenden Produkte sind in polaren Lösungsmitteln sehr gut löslich und zerfliessen an feuchter Luft. Daher konnten gut ausgebildete Einkristalle für röntgenographische Untersuchungen kaum erhalten werden, zumal sich beim isothermen Verdunsten oft glasartige Substanzen ergeben. Andere Kristallisationsmethoden konnten nicht erfolgreich eingesetzt werden a) .

Alle dargestellten Verbindungen stellen hydratisierte Phasen dar.

a) Vgl. Abschnitt 6.2.1 und 6.3.1

Im System $\text{Ca}(\text{NCS})_2 - \text{Hg}(\text{SCN})_2 - \text{H}_2\text{O}$ treten nebeneinander die Hydratisomeren $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ auf. Die Darstellung nur eines Isomeren gelang nicht. Dennoch ist die Trennung beider Verbindungen auf mechanischem Weg leicht möglich, da das Dihydrat weitaus geringer löslich in H_2O ist und daher vor dem Trihydrat aus der Mutterlauge kristallisiert.

Das thermische Verhalten der Verbindungen wurde mit TG - und DTA - Methoden untersucht. Danach scheint eine Entwässerung der Hydrate möglich zu sein. Da die anfallenden Produkte jedoch amorph sind, kann mit röntgenographischen Methoden nicht entschieden werden, ob es sich tatsächlich um hydratwasserfreie Spezies oder möglicherweise um Substanzgemische handelt. Umsetzungen durch Schmelzreaktionen sind wegen der Temperaturempfindlichkeit der Ausgangskomponenten nicht möglich.

4.1.2. Kristalldaten der untersuchten Verbindungen

Zur Präparation der Einkristalle wurde geeignetes Material unter Paraffinöl ausgewählt und je nach Beständigkeit in ein Lindemann - Röhrchen präpariert oder mit Canada - Balsam umhüllt. In keinem Fall konnten Kristalle mit ausgeprägten und indizierbaren Flächen erhalten werden. Die Darstellung von Kugeln war wegen der grossen Instabilität der Kristalle sowie wegen des ausgeprägten Wachstums in einer Richtung nicht möglich.

Zur Bestimmung der Lauesymmetrien, der Raumgruppen und der Gitterparameter wurden Weissenberg- und Präzessionsaufnahmen (Cu - $K\alpha$ - bzw. Mo - $K\alpha$ - Strahlung) angefertigt. Außerdem wurden alle Substanzen durch Guinier - Aufnahmen charakterisiert.

Für die Intensitätsmessungen sowie zur genauen Bestimmung der Gitterkonstanten diente ein Philips - Vierkreisdiffraktometer PW 1100 (Graphitmonochromator, Ag - $K\alpha$ - Strahlung). Alle Messungen erfolgten im ω - Scanmodus. Zur internen Korrektur der Intensitäten wurden drei Standardreflexe während der ganzen Datensammlung periodisch beobachtet. Die Scanbreiten wurden der jeweiligen Reflexform angepasst.

Gemessen wurde jeweils in vier Oktanten bei Raumtemperatur. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über die dargestellten Verbindungen sowie deren Kristalldaten.

Verbindung	MgHg(SCN) ₄ * 2 H ₂ O	CaHg(SCN) ₄ * 2 H ₂ O	CaHg(SCN) ₄ * 3 H ₂ O	SrHg(SCN) ₄ * 3 H ₂ O
Formelmasse	493,3	509,1	527,1	574,6
Raumgruppe	C 2/c - C ₆ h	C 2/c - C ₆ h	P 2 ₁ /c - C ₅ h	P cca - D ₂ h
Gitterkonstanten	a = 13,351(6) b = 5,316(5) c = 18,670(14)	a = 13,35(5) b = 5,30(2) c = 18,83(7)	a = 9,469(4) b = 22,781(5) c = 6,587(4)	a = 19,476(7) b = 8,150(1) c = 8,991(3)
in Å und Grad α	β = 92,3(1)	β = 92,1(3)	β = 93,6(3)	
Volumen der Elementarzelle in Å ³	1324,1	1332,6	1420,9	1427,1
Zahl der Formeleinheiten	4	4	4	4
Dichten in g·cm ⁻³ a) b)				
d _o	2,37	2,40	2,38	2,60
d _c	2,49	2,54	2,46	2,67
Kristallhabitus	Stäbchen [010]	Stäbchen [010]	Stäbchen [001]	Stäbchen [010]
Kristallgröße in mm ³	0,025 · 0,4	γ,05 · 0,63	0,06 · 0,24	0,03 · 0,4
Präparation der Einkristalle	Canada - Balsam	Canada - Balsam	Lindemann - Rohr	Canada - Balsam

Tab. 4.1. Die Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II) und deren Kristalldaten.

a) Gitterkonstanten mit Standardabweichungen für MgHg(SCN)₄ * 2 H₂O, CaHg(SCN)₄ * 3 H₂O und SrHg(SCN)₄ * 3 H₂O aus Diffraktometerdaten, für CaHg(SCN)₄ * 2 H₂O aus Pulverdaten.

b) pyknometrisch unter n - Heptan

Tabelle 4.2 enthält Einzelheiten zur Messtechnik.

Wegen der Isotypie der Verbindungen $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde nur das Mg - Produkt vermessen.

Verbindung	$\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	$\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
μ in cm^{-1} (Ag - K α)	69,30	60,62	77,95
Messbereich in Grad	$3^\circ \leq \psi \leq 20^\circ$	$3^\circ \leq \psi \leq 20^\circ$	$3^\circ \leq \psi \leq 21^\circ$
Messgeschwindigkeit in Grad/s	0,10	0,15	0,15
Scanbreite in Grad	$0,8 + 0,2 \cdot \tan \psi$	$0,9 + 0,2 \cdot \tan \psi$	$1,0 + 0,2 \cdot \tan \psi$
Anzahl der gemessenen Reflexe	2198	2780	7360

Tab. 4.2. Die vermessenen Erdalkalitetrathiocyanato-mercurate(II).

4.1.3. Strukturuntersuchungen an

Erdalkalitetrathiocyanatomercuraten(II)

Der Weg der Strukturlösungen ist für alle Verbindungen im Wesentlichen identisch, sodaß sich eine allgemeine Beschreibung des Vorgehens anbietet.

Zunächst wurden die Intensitäten unter Anbringung der üblichen LPG - Korrekturen in Strukturfaktoren umgerechnet [55]. Absorptionskorrekturen konnten im Rahmen der zur Verfügung stehenden Möglichkeiten nicht durchgeführt werden.

Über symmetrieäquivalente Reflexe wurde gemittelt und ein unabhängiger Datensatz erstellt. Als Gütemaß der gemittelten Daten diente ein Faktor $R_i^{a)}$. Zur Mittelung und vollständigen Strukturlösung wurde das Programmsystem SHELX - 76 verwendet [56].

$$a) R_i = [\sigma [N \cdot \sigma (\bar{F} - F)^2] / \sigma [(N-1) \cdot \sigma(F)^2]]^{1/2}$$

Innere Summierung über N symmetrieäquivalente Reflexe mit deren mittleren Strukturfaktor $\bar{F}$;
äussere Summierung über alle Reflexe des unabhängigen Datensatzes.

Die Intensitätsstatistik sprach in jedem Fall für die zentrische Raumgruppe [57]. Der Wilson - Plot lieferte einen Scalierungsfaktor, sowie einen allgemeinen isotropen Temperaturfaktor für alle Atome einer Verbindung [58].

Aus einer dreidimensionalen Patterson - Synthese konnte für jede Struktur ein Schwermetallmodell (Hg - Positionen) entwickelt werden, bei dessen Verfeinerung der R - Wert ^{a)} nach zwei Cyclen deutlich konvergierte. Aus anschliessenden Fourier- und Differenzen - Fourier - Analysen wurden die ungefähren Positionen der leichteren Atome ermittelt. Die Lageparameter und isotrope Temperaturfaktoren aller Atome ^{b)} wurden anschliessend mit mehreren full - matrix - least - squares - Rechnungen verfeinert. Schliesslich wurden für alle Atome anisotrope Temperaturfaktoren eingeführt, wobei für bestimmte Lagen symmetriebedingte Restriktionen zu berücksichtigen waren [59].

a)
$$R = \frac{\sum |F_O| - |F_C|}{\sum |F_O|}$$

b) H - Atome wurden in keiner der untersuchten Verbindungen lokalisiert.

Wegen der grossen Zahl der zu verfeinernden Parameter mussten beim $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ blockdiagonale Matrizen für die weiteren Berechnungen verwendet werden. Im letzten Cyclus wurde eine Wichtungskorrektur ^{a)} angebracht und ein gewichteter R_w - Wert ^{b)} eingeführt. Eine abschliessend erstellte Differenzenfourier - Analyse wurde auf Restelektronendichte untersucht.

Einzelheiten zu den Strukturlösungen sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Die zur Berechnung der Atomformfaktoren notwendigen Koeffizienten sind den INTERNATIONAL TABLES entnommen [60].

a) Wichtungsfunktion $w = (\sigma^2(F) + g \cdot F^2)^{-1}$

b) $R_w = \sum w^{1/2} ||F_o| - |F_c|| / \sum w^{1/2} |F_o|$

Verbindung	MgHg (SCN) ₄ * 2 H ₂ O	CaHg (SCN) ₄ * 3 H ₂ O	SrHg (SCN) ₄ * 3 H ₂ O
Anzahl d. gem. Reflexe	2197	2780	7360
Anzahl d. unabhng. Reflexe N	1102	1224	1422 mit I > 1,5 σ(I)
R _i	2,50	4,03	5,38
F(000)	903,82	975,73	1087,71
Anzahl d. Parameter (anis.) P	75	154	79
N/P	14,7	7,9	18,0
Wichtungsfaktor g	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	5 · 10 ⁻⁵
R - Wert	2,76	7,42	6,57
R _w - Wert	2,59	4,96	5,41

Tab. 4.3. Einzelheiten zur Struktursung der Erdalkalitetrathiocyanatomercurate (II).
Zur Erläuterung der Tabelle: vgl. Text.

4.1.4. Beschreibung und Diskussion der Strukturen

von $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Die Verbindungen $\text{MHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}$ und Ca sind isotyp. Die metrischen Parameter beider Spezies stimmen nahezu überein (vgl. Tabelle 4.1). Ausserdem wurden die Reflexintensitäten des $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ berechnet [61]. Ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen Werten aus dem photometrierten Guinier - Diagramm des Calcium - Produkts beweist die Isotypie zwischen beiden Verbindungen.

Im Folgenden soll daher nur die Struktur des Mg - Komplexes betrachtet werden. Für das Ca - Analoge wird, trotz zu erwartender geringer Unterschiede in den Bindungslängen, ein vergleichbarer Aufbau vorausgesetzt.

Tabelle 4.4 enthält die Ortskoordinaten und die anisotropen Temperaturparameter vom

$\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (Raumgruppe $\text{C} 2/c - \text{C}_{2h}^6$;

Nr. 15 der Int. Tab. [60]).

Atom	Lage	x	y	z	U ₁₁ U ₁₃	U ₂₂ U ₂₃	U ₃₃ U ₁₂
Hg	4e - 2	0,0	0,9968(1)	0,25	0,0334(1) -0,0006(1)	0,0658(2)	0,0204(2)
S1	8f - 1	0,4578(1)	0,8063(2)	0,3509(1)	0,0381(6) -0,0077(5)	0,0346(5) 0,0021(5)	0,0270(7) -0,0044(5)
S2	8f - 1	0,6545(1)	0,2459(2)	0,2845(1)	0,0406(6) -0,0072(5)	0,0420(6) -0,0136(5)	0,0315(7) 0,0062(5)
C1	8f - 1	0,3934(3)	0,6075(8)	0,4000(3)	0,0291(15) 0,0037(14)	0,0319(14) -0,0038(14)	0,0191(16) 0,0005(14)
C2	8f - 1	0,6852(3)	0,4163(8)	0,3560(3)	0,0303(15) -0,0034(15)	0,0293(14) 0,0004(15)	0,0245(17) 0,0017(13)
N1	8f - 1	0,6521(4)	0,5232(7)	0,5635(3)	0,0474(15) 0,0109(15)	0,0410(15) 0,0003(14)	0,0319(17) -0,0070(14)
N2	8f - 1	0,7069(3)	0,5254(6)	0,4082(3)	0,0378(14) -0,0061(14)	0,0357(14) -0,0049(14)	0,0294(17) 0,0022(13)
Mg	4d - 1	0,25	0,25	0,50	0,0340(9) 0,0008(8)	0,0261(9) 0,0002(8)	0,0179(11) -0,0040(8)
O	8f - 1	0,6301(3)	0,9897(5)	0,4744(2)	0,0405(14) -0,0006(13)	0,0363(13) 0,0002(11)	0,0336(16) 0,0026(11)

Tab. 4.4. Ortskoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturparameter mit Standardabweichungen a).

a) Hier und im Folgenden sind die Temperaturparameter von der Art

$$T = \exp \{ -2 \pi^2 (U_{11} h^2 a^{*2} + U_{22} k^2 b^{*2} + U_{33} l^2 c^{*2} + 2U_{12} hka^{*}b^{*} + 2U_{13} hla^{*}c^{*} + 2U_{23} klb^{*}c^{*}) \}$$

In Tabelle 4.5 sind wichtige Abstände und Winkel in der Struktur des $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ zusammengestellt. Dabei sind auch die Abstände zwischen Sauerstoff und potentiellen H - Brückenakzeptoren berücksichtigt.

($\text{O} \dots \text{S} < 3,8 \text{ \AA}$; $\text{O} \dots \text{C}, \text{N} < 3,4 \text{ \AA}$; nach HAMILTON und IBERS [67] . Neuere statistische Untersuchungen geben folgende, für Wasserstoffbrücken charakteristische, mittlere Werte an: $\text{OH} \dots \text{O} = 2,71 \text{ \AA}$, $\text{OH} \dots \text{N} = 2,80 \text{ \AA}$, $\text{OH} \dots \text{S} = 3,31 \text{ \AA}$ [100]).

Hg - Umgebung		Mg - Umgebung		O - H - Brückenakzeptoren	
Hg - S1	2,579 (7)	Mg - O	2,091 (1)	O - S1	3,351 (4)
- S2	2,523 (8)	- N1	2,163 (9)	- N1	2,997 (4)
S1-Hg-S1	100,7 (1)	- N2	2,153 (9)	- N1	3,019 (6)
S2-Hg-S2	116,2 (1)	O-Mg-N1	89,6 (2)	- N2	2,961 (5)
C1-S1-Hg	97,3 (2)	O-Mg-N1	90,4 (2)	- N2	3,041 (6)
C2-S2-Hg	95,5 (2)	O-Mg-N2	98,5 (1)		
		O-Mg-N2	91,5 (1)		
		C1-N1-Mg	177,4 (2)		
		C2-N2-Mg	175,9 (2)		
SCN - Gruppen					
S - C	C - N	S-C-N			
SCN1	1,660 (5)	1,160 (6)	177,0 (2)		
SCN2	1,655 (5)	1,164 (7)	176,7 (2)		

Tab. 4.5. Einige Abstände und Winkel in der Struktur des $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in $\text{\AA}$ bzw. Grad.

Die Kristallstruktur des $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird aus tetraedrischen $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ - und oktaedrischen $\text{Mg}(\text{NCS})_4(\text{OH}_2)_2$ - Einheiten aufgebaut, die über annähernd lineares Thiocyanat verknüpft sind.

Derartige Brückengruppierungen Hg-SCN-M werden auch in den entsprechenden Tetrathiocyanatomercuraten(II) mit $\text{M} = \text{Cd}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$ usw. gefunden [44,21,45,46,49]. In Abbildung 4.1 ist eine Projektion der Elementarzelle auf die (010) - Ebene dargestellt.

In den nahezu linearen SCN - Einheiten entsprechen die $\text{S} - \text{C}$ und $\text{C} - \text{N}$ - Abstände den Werten für kovalent gebundenes Thiocyanat [62]. Die mittlere Bindungslänge der $\text{S} - \text{C}$ - Bindung von $1,66 \text{ \AA}$ entspricht einem Zustand zwischen Einfach - und Doppelbindung und verleiht der Resonanzstruktur $\text{S} - \text{C} \equiv \text{N}$ grösseres Gewicht. Damit in Einklang steht auch der beobachtete mittlere Bindungswinkel von $96,4^\circ$ für die $\text{C} - \text{S} - \text{Hg}$ - Gruppierungen, was für eine sp^3 - Hybridisierung am Schwefel spricht.

Die $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ - Einheiten zeigen nur geringfügige Abweichungen von der exakten Tetraedergestalt; die gefundenen Abstände für die $\text{Hg} - \text{S}$ - Bindungen liegen im Bereich für kovalent gebundenen Schwefel und entsprechen dem in der schwarzen Modifikation des HgS ($\text{Hg} - \text{S}: 2,53 \text{ \AA}$) [4,63,11].

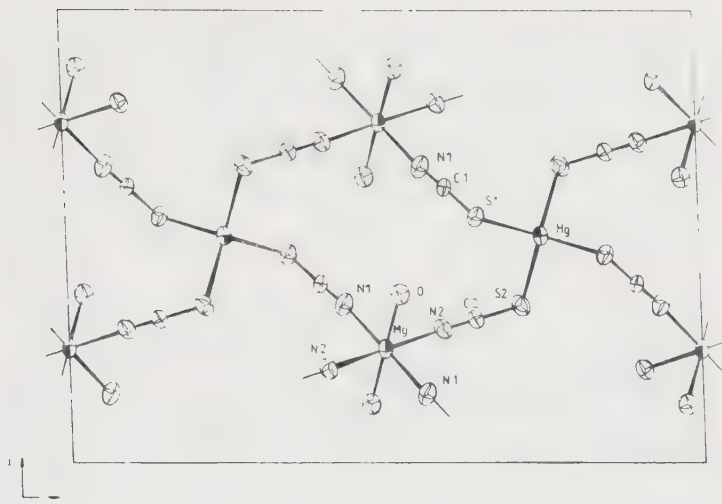


Abb. 4.1. Projektion der Elementarzelle des $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ auf die ac - Ebene.

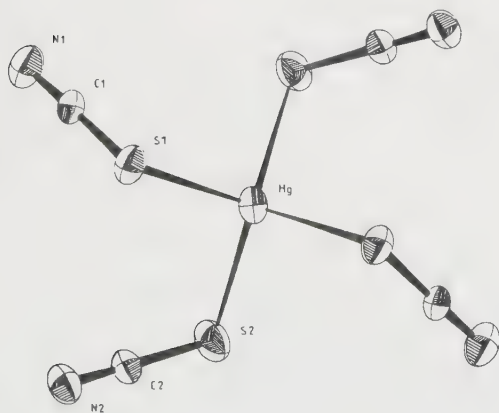


Abb. 4.2. ORTEP - Zeichnung des Hg - Koordinationspolyeders [64].

Im $\text{Mg}(\text{NCS})_4(\text{OH}_2)_2$ - Oktaeder sind ausschliesslich ionische Wechselwirkungen vorhanden, vergleichbare Bindungsabstände werden in vielen anderen Mg - Verbindungen realisiert [65,68,69].

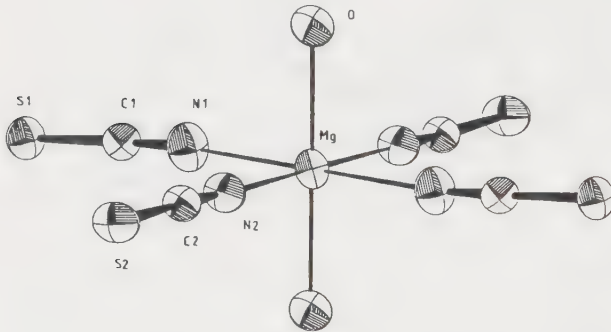


Abb. 4.3. Der Mg - Koordinationspolyeder im $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Durch die trans - Stellung der beiden OH_2 - Gruppen können die Mg-NCS-Hg - Brücken nur in einer Ebene verknüpfen, was zur Bildung einer Netzstruktur führt. Ein isotyper Aufbau liegt bei der bereits bekannten Verbindung $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ [49] vor, was aufgrund der Verschiedenartigkeit der Gegenionen Mg - Ni verwundert. Offensichtlich ist für die Bildung eines gemeinsamen Strukturtyps die grosse Ähnlichkeit der Ionenradien von Mg^{2+} und Ni^{2+} verantwortlich. (Mg^{2+} : 0,720 Å; Ni^{2+} : 0,700 Å; beide Ionenradien nach [65].)

Auch im $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ ist das Cu - Ion oktaedrisch koordiniert [45,46]. Während im $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ die axialen Positionen im $\text{Mg}(\text{NCS})_4(\text{OH}_2)_2$ - Oktaeder durch Sauerstoff besetzt sind, müssen im Hydratwasserfreien $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ S - Atome zur Kupferkoordination beitragen.

Die Verknüpfung zwischen tetraedrischen und planar - quadratischen Strukturelementen ist im PdS und PtS realisiert [11,66]. Im PtS bildet jedes Pt vier koplanare Bindungen zum Schwefel aus, während S tetraedrisch von vier Pt umgeben ist. Im $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ entsprechen die $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ - Tetraeder den SPt_4 - Gruppierungen, wogegen der Koordinationspolyeder des Mg zum Oktaeder aufgeweitet ist. Analog zur PtS_4 - Anordnung fungiert im $\text{Mg}(\text{NCS})_4(\text{OH}_2)_2$ - Oktaeder nur die NCS - Gruppierung verbrückend, sodaß eine vergleichbare Geometrie entsteht.

4.1.5. Strukturbeschreibung und Diskussion

des $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

Die Lageparameter sowie die Parameter der anisotropen Temperaturfaktoren des $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind in Tabelle 4.6 zusammengestellt.

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}
					U_{13}	U_{23}	U_{12}
Hg	4e - 1	0,6310(1)	0,8285(1)	0,9008(1)	0,0357(3)	0,0429(16)	0,0484(4)
					-0,0005(6)	0,0148(3)	-0,0043(5)
Ca	4e - 1	0,8706(3)	0,4292(2)	0,0912(5)	0,0284(13)	0,0489(39)	0,0352(15)
					0,0023(23)	0,0102(12)	0,0014(21)
S1	4e - 1	0,6250(4)	0,8408(3)	0,5076(6)	0,0364(17)	0,0529(43)	0,0417(20)
					0,0036(29)	0,0031(16)	-0,0154(27)
S2	4e - 1	0,4010(5)	0,4320(4)	0,4473(7)	0,0655(23)	0,0460(44)	0,0523(23)
					-0,0060(30)	0,0241(20)	-0,0030(29)
S3	4e - 1	0,8775(5)	0,7936(3)	0,9843(8)	0,0446(21)	0,0481(44)	0,0749(27)
					-0,0005(32)	-0,0077(21)	0,0063(28)
S4	4e - 1	0,5978(4)	0,2193(3)	0,0312(7)	0,0431(19)	0,0366(44)	0,0489(22)
					-0,0144(28)	0,0202(18)	-0,0112(25)
C1	4e - 1	0,7830(12)	0,8726(9)	0,4958(18)	0,0287(39)	0,0252(48)	0,0225(40)
					0,0035(44)	-0,0029(37)	-0,0008(44)
C2	4e - 1	0,6916(14)	0,9697(10)	0,8975(21)	0,0405(41)	0,0374(48)	0,0396(42)
					-0,0004(45)	0,0089(40)	0,0005(45)
C3	4e - 1	0,9476(13)	0,8578(11)	0,0217(19)	0,0342(40)	0,0311(48)	0,0277(41)
					-0,0034(45)	0,0037(39)	-0,0003(45)
C4	4e - 1	0,6591(12)	0,3321(10)	0,3798(19)	0,0233(39)	0,0372(48)	0,0369(41)
					0,0022(45)	0,0095(38)	-0,0029(44)
N1	4e - 1	0,8887(12)	0,8941(9)	0,4860(19)	0,0460(40)	0,0564(47)	0,0605(42)
					0,0042(44)	0,0071(39)	-0,0018(43)
N2	4e - 1	0,7572(11)	0,9965(8)	0,7906(18)	0,0446(39)	0,0471(47)	0,0588(41)
					-0,0045(44)	0,0178(38)	-0,0014(43)
N3	4e - 1	0,9974(11)	0,4032(8)	0,4472(17)	0,0399(38)	0,0443(47)	0,0471(40)
					0,0045(43)	0,0049(37)	0,0004(40)
N4	4e - 1	0,7084(11)	0,3632(8)	0,2735(17)	0,0456(38)	0,0419(47)	0,0426(39)
					-0,0004(43)	0,0104(37)	-0,0041(42)
O1	4e - 1	0,9274(9)	0,4874(6)	0,7911(14)	0,0494(34)	0,0371(46)	0,0356(36)
					-0,0021(41)	0,0040(34)	-0,0117(40)
O2	4e - 1	0,3578(11)	0,9445(8)	0,5978(17)	0,0653(39)	0,0717(47)	0,0811(41)
					-0,0134(44)	-0,0058(39)	0,0042(43)
O3	4e - 1	0,1482(11)	0,8385(7)	0,6087(17)	0,0689(39)	0,0708(47)	0,0791(41)
					0,0136(43)	0,0163(38)	0,0164(43)

Tab. 4.6. Ortskoordinaten und Koeffizienten der anisotropen Temperaturparameter.

Der Übergang vom Mg zu seinem Homologen Ca bedingt neben der Verbindung $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ noch das Auftreten eines Trihydrats. Abbildung 4.4 zeigt die Elementarzelle des $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

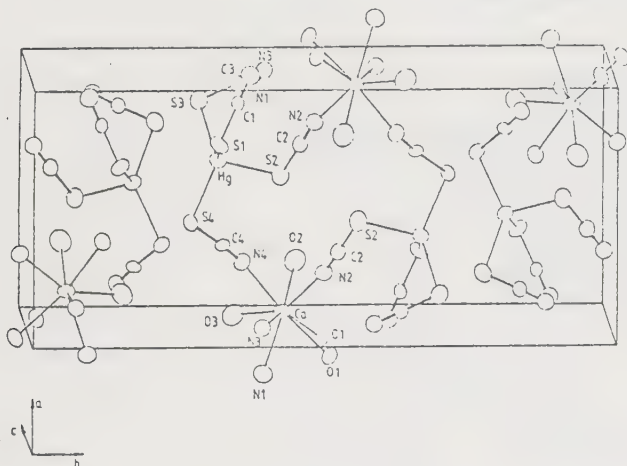


Abb. 4.4. Elementarzelle des $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Man erkennt, daß die Quecksilberatome verzerrt tetraedrisch von vier S - Atomen der SCN - Gruppen umgeben sind. Die Bindungen von Hg zu S1 und S2 sind mit $2,60 \text{ \AA}$ bzw. $2,59 \text{ \AA}$ gegenüber einem Wert von $2,49 \text{ \AA}$ für die Bindungen zu S3 und S4 deutlich aufgeweitet. Ein Grund für diese Dehnung ist nicht zu erkennen, da alle SCN - Gruppen gleichermaßen

mit ihren endständigen N - Atomen zur Ca - Koordination beitragen. Ansonsten weichen die Tetraeder nur unwesentlich von der exakten Gestalt ab. Tabelle 4.7 enthält wichtige Bindungsabstände und Winkel in der Struktur des $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

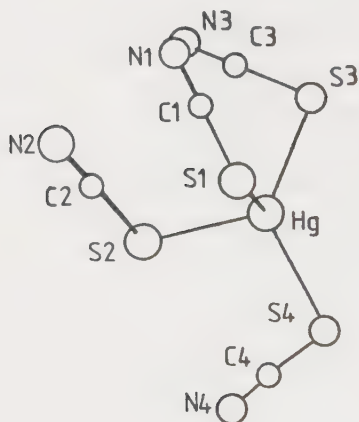


Abb. 4.5. Der Hg - Koordinationspolyeder.

Eine Aufweitung von Hg - S - Abständen wird bei der Erhöhung der Koordinationszahl des Quecksilbers gefunden. So vergrößern sich die Hg - S - Abstände beim Übergang von der Zweier - Koordination, wie im ClHgSCN , BrHgSCN oder $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ [70,19], über die tetraedrische Viererkoordination der

$\text{Hg}(\text{SCN})_4$ - Gruppierung in zahlreichen Verbindungen [82,83,84] zur oktaedrischen Sechserkoordination des $\text{Hg}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2$ [71] von ca. 2,31 Å auf 2,52 Å und 2,60 Å. Eine Erhöhung der Koordinationszahl des Quecksilbers im $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ etwa durch Sauerstoffatome des Hydratwassers wird jedoch nicht beobachtet.

Hg - Umgebung			Ca - Umgebung			O - H - Brückenakzeptoren		
Hg - S1	2,602(4)		Ca - O1	2,47(1)	2,77(2)	O1 - O2	3,01(2)	
- S2	2,589(4)		- O2	2,45(1)		- N1	3,02(2)	
- S3	2,4943(5)		- O3	2,45(2)		- N3	3,07(2)	
- S4	2,4913(5)		- N1	2,50(2)		O2 - S1	3,54(2)	
S1-Hg-S2	107,0(2)		- N2	2,43(2)		- S2	3,56(1)	
S1-Hg-S3	102,4(2)		- N3	2,63(1)		- S2	3,64(2)	
S1-Hg-S4	105,2(2)		- N4	2,51(1)		- O3	3,13(2)	
			N2-Ca-N3	82,4(4)		- N4	3,10(2)	
			N2-Ca-N4	81,6(5)		O3 - S4	3,52(1)	
			N3-Ca-N4	72,4(4)		- S4	3,78(1)	
			N2-Ca-O3	103,9(3)		- N1	2,84(2)	
						- N4	2,99(2)	
N - Gruppen								
	S - C	C - N	S-C-N					
SCN1	1,67(1)	1,12(2)	179,3(5)	Hg-S1-C1	97,5(4)	Ca-N1-C1	164,0(3)	
SCN2	1,63(2)	1,15(2)	179,1(5)	Hg-S2-C2	98,9(4)	Ca-N2-C2	168,1(7)	
SCN3	1,62(2)	1,17(2)	180,0(6)	Hg-S3-C3	96,6(5)	Ca-N3-C3	167,3(6)	
SCN4	1,67(2)	1,12(2)	174,1(4)	Hg-S4-C4	98,1(5)	Ca-N4-C4	166,3(3)	

Tab. 4.7. Einige Bindungsabstände und Winkel
im $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Å bzw. Grad.

Vielmehr vereinigen die Ca - Atome das gesamte Kristallwasser in ihrer Koordinationssphäre. Gemeinsam mit den vier endständigen N - Atomen der SCN - Gruppen entsteht damit eine bicapped - trigonal prismatische Umgebung für Calcium.

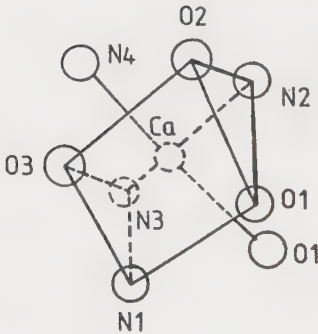


Abb. 4.6. Der Ca - Koordinationspolyeder.

Für Ca wird eine derartige Koordination nur selten gefunden und ist z.B. im CaFeO_4 realisiert [72].

(Ca - O zwischen $2,29 \text{ \AA}$ und $2,55 \text{ \AA}$).

Der Aufbau der Struktur wird, wie im $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, durch die als end - to - end - Brücken vorliegenden SCN - Gruppen gewährleistet. Ausserdem wirken die O1 - Atome zusätzlich zwischen zwei Ca - Polyedern verknüpfend, sodaß Dimere der Art $[\text{CaN}_4\text{O}_2\text{O}_{2/2}]_2$ gebildet werden.

Die N - Atome können als Ecken eines stark verzerrten Tetraeders betrachtet werden. Damit liegt für das $\text{CaHg}(\text{SCN})_4$ - Gerüst unter Vernachlässigung des Hydratwassers ein diamantartiger Aufbau vor, wie er auch im $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ zu finden ist [11].

Im Gegensatz zum Kobaltkomplex erfordert das Calciumion zusätzlich die Einlagerung von Kristallwasser zur koordinativen Absättigung. In Abbildung 4.7 ist innerhalb der Ca - Umgebung der Tetraeder, bestehend aus vier N - Atomen, herausgestellt.

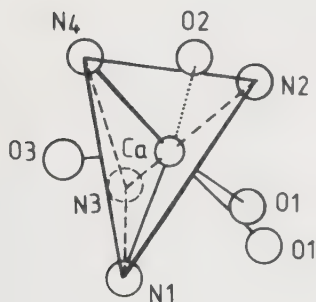


Abb. 4.7. Die Ca - Umgebung im $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.
Herausgestellt ist der CaN_4 - Tetraeder.

4.1.6. Strukturbeschreibung und Diskussion



Der Übergang vom Ca zum Sr innerhalb der Reihe der Tetrathiocyanatomercurate(II) führt, wie schon im Fall der Calciumverbindung, zur Ausbildung eines Trihydrats. Trotz gleicher Zusammensetzung der Verbindungen besteht keine Isotypiebeziehung zwischen beiden Spezies. $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ist orthorhombisch und kristallisiert in der Raumgruppe $Pcca$ (D_{2h}^8 - Nr. 54 der Int. Tab.)

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}
					U_{13}	U_{23}	U_{12}
Sr	4c - 2	0,0	0,9919 (2)	0,25	0,0226 (5)	0,0220 (5) 0,0009 (4)	0,0243 (5)
Hg	4e - 2	0,25	0,5	0,1571 (1)	0,0233 (2)	0,0199 (2)	0,0672 (4) -0,0013 (2)
S1	8f - 1	0,3639 (1)	0,5160 (3)	0,5050 (3)	0,0300 (11) 0,0043 (13)	0,0198 (11) 0,0019 (10)	0,0494 (13) 0,0019 (12)
S2	8f - 1	0,2651 (1)	0,7725 (3)	0,2791 (4)	0,0177 (12) -0,0169 (16)	0,0293 (13) -0,0029 (12)	0,0946 (21) 0,0017 (9)
C1	8f - 1	0,4038 (4)	0,3597 (12)	0,5906 (11)	0,0165 (30) -0,0041 (32)	0,0295 (33) -0,0014 (30)	0,0354 (33) 0,0029 (28)
C2	8f - 1	0,3169 (5)	0,8281 (12)	0,7903 (13)	0,0333 (33) -0,0030 (32)	0,0187 (30) -0,0008 (32)	0,0532 (35) -0,0007 (30)
N1	8f - 1	0,4308 (5)	0,2540 (11)	0,6471 (10)	0,0403 (32) -0,0007 (32)	0,0360 (33) -0,0046 (30)	0,0438 (33) 0,0029 (30)
N2	8f - 1	0,3725 (4)	0,8722 (11)	0,7994 (10)	0,0287 (30) -0,0001 (32)	0,0360 (32) -0,0003 (31)	0,0492 (33) -0,0047 (29)
O1	8f - 1	0,5621 (4)	0,1081 (8)	0,5054 (8)	0,0356 (28) 0,0038 (25)	0,0257 (26) -0,0007 (25)	0,0302 (27) -0,0096 (25)
O2	4c - 2	0,5	0,3325 (13)	0,25	0,0367 (34)	0,0287 (33) -0,0104 (34)	0,0683 (38)

Tab. 4.8. Übersicht über die Punktlagen der Atome, sowie deren Koordinaten und Faktoren der anisotropen Temperaturparameter.

Wie in allen bisher beschriebenen Tetrathiocyanato-mercuraten(II) liegt auch im $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ das Quecksilber tetraedrisch, durch vier S - Atome der SCN - Gruppen koordiniert, vor. Die beobachteten Abstände für die Hg - S - Bindungen (2,5 - 2,6 Å) liegen im Bereich kovalenter Wechselwirkungen [4,63]. Die Vergrößerung der Abstände im Vergleich zum $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ (2,38 Å) dürfte auf die Erweiterung der Koordinationszahl von zwei auf vier zurückgeführt werden [19].

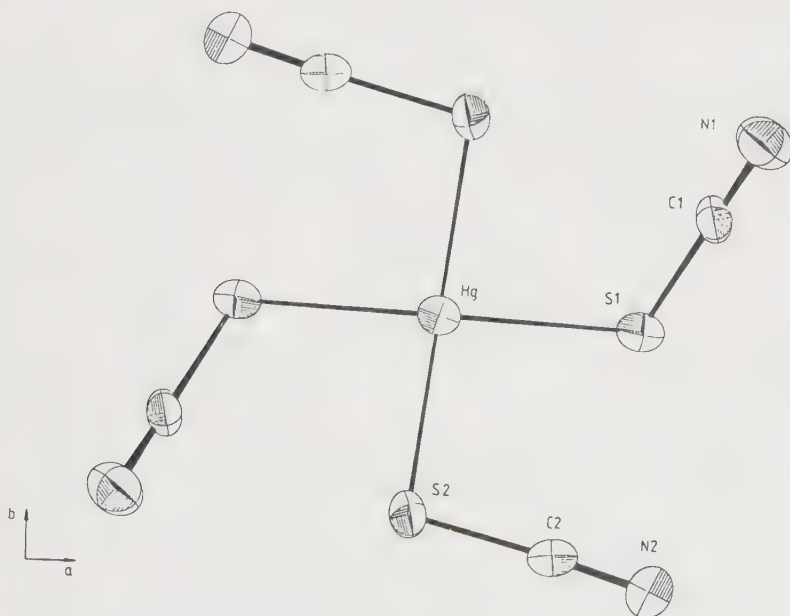


Abb. 4.8. Der $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ - Tetraeder im
 $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Die SCN - Gruppen sind annähernd linear gebaut und wirken verknüpfend zwischen den Koordinationspolyedern von Hg und Sr. Die Bindungswinkel an den S - und N - Atomen sowie die Bindungslängen der S - C - und C - N - Bindungen sprechen für eine Resonanzform der beiden SCN - Einheiten mit einer sp^3 - Hybridisierung am S und einer S - C - Einfachbindung neben einer C - N - Dreifachbindung [62]. In Tabelle 4.9 sind einige wichtige Bindungswinkel und Bindungslängen zusammengestellt.

Sr - Umgebung		Hg - Umgebung		O - H - Brückenakzeptoren	
Sr - N1	2,691(9) (2x)	Hg - S1	2,610(2)	O1- N1	3,10(1)
- N2	2,706(8) (2x)	- S2	2,495(3)	- N1	3,35(1)
- O1	2,721(7) (2x)			- N1	3,26(1)
- O1	2,683(7) (2x)	S1-Hg-S1	70,9(6)	- N2	2,90(1)
- O2	2,646(11)	S2-Hg-S2	147,6(2)	- N2	3,03(1)
		Hg-S1-C1	96,6(3)	- O1	3,00(1)
Sr-N1-C1	173,4(7)	Hg-S2-C2	99,0(4)	- O2	3,18(1)
Sr-N2-C2	166,1(5)				
N2-Sr-N2	137,7(4)			O2- N2	3,03(1)
N1-Sr-N2	83,3(3)				
SCN - Gruppen					
	S - C	C - N	S-C-N		
SCN1	1,68(1)	1,13(1)	179,4(6)		
SCN2	1,66(1)	1,14(1)	177,7(7)		

Tab. 4.9. Bindungswinkel und -längen im
 $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Grad bzw. $^\circ$.

Sr besitzt eine tricapped trigonal prismatische Koordination. Das trigonale Prisma wird von den Atomen N1 (2x), N2 (2x) sowie O1 (2x) aufgebaut. Die restlichen O - Atome befinden sich über den Vierecksflächen des Prismas.

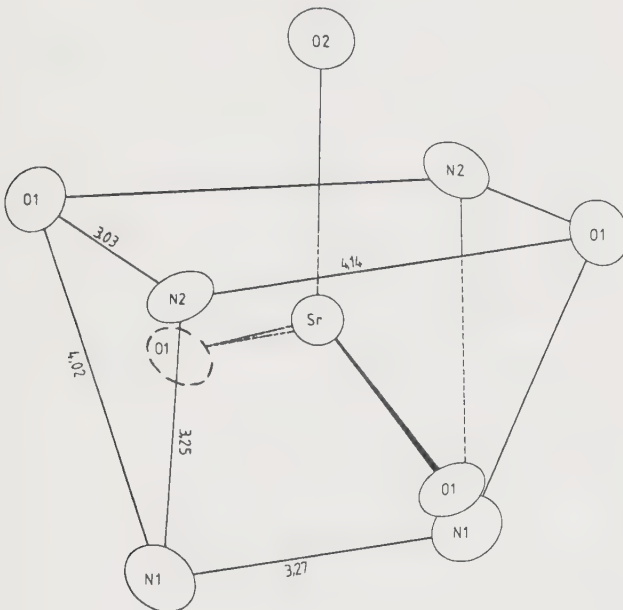


Abb. 4.9. Sr in seiner tricapped trigonal prismatischen Umgebung.
(Längenangaben in Å).

Eine ähnliche Koordination besitzt Stontium im $\text{SrCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ [11,73]. Das tricapped trigonale Prisma wird in dieser Verbindung aus den Sauerstoffatomen des Hydratwassers gebildet. (3 O in 2,63 Å, 6 O in 2,81 Å). Durch Verknüpfung der Basisflächen der trigonalen Prismen entsteht ein eindimensionaler Kationen - Wasser - Komplex der Art $\frac{1}{\infty}[\text{Sr}(\text{OH}_2)_3(\text{OH}_2)_{6/2}]$.

Wie in den Strukturen der bisher beschriebenen Komplexverbindungen führt die Verbrückung der $\text{Hg}(\text{SCN})_4$ - Tetraeder und der Erdalkalimetallpolyeder über die SCN - Gruppen zu einem netzartigen Aufbau des $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Zusätzlich tritt eine Verknüpfung der $[\text{SrN}_4\text{O}_5]$ - Baugruppen untereinander auf. Die O1 - Atome gehören jeweils zwei Polyedern gemeinsam an, wodurch es zur Bildung von eindimensionalen Ketten $\frac{1}{\infty}[\text{SrN}_4\text{OO}_{4/2}]$ längs der c - Richtung kommt. Die Abbildungen 4.10 und 4.11 zeigen Projektionen der Elementarzelle des $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ auf die ab - und ac - Ebene, die die Aufbauprinzipien des Komplexes erkennen lassen.

Wie bereits im $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ können die N - Atome als Ecken eines verzerrten Tetraeders betrachtet werden. Die Verhältnisse sind in Abbildung 4.11 innerhalb einer Sr - Umgebung herausgestellt. Damit liegt auch im Sr - Komplex

für das hydratwasserfreie Gerüst eine Struktur vor, die aus allseitig eckenverknüpften tetraedrischen Baugruppen besteht.

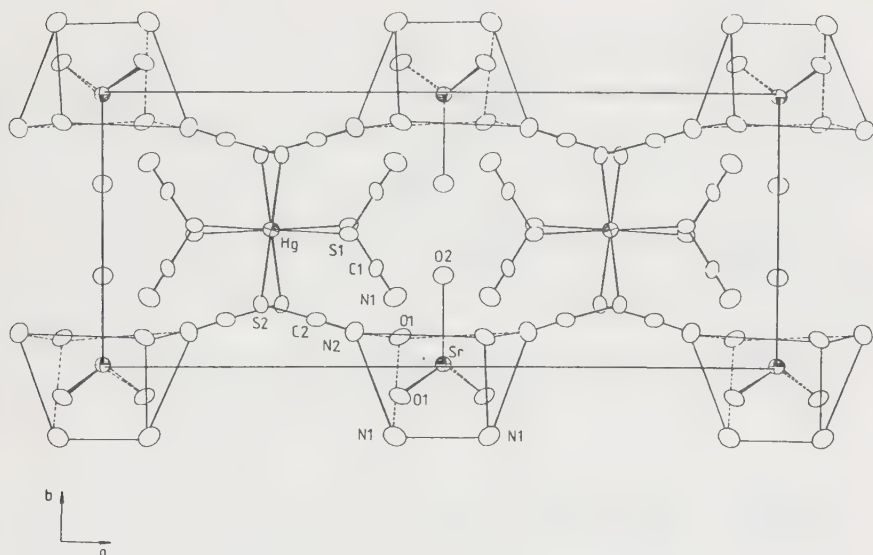


Abb. 4.10. Die Elementarzelle des $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ als Projektion auf die ab - Ebene.

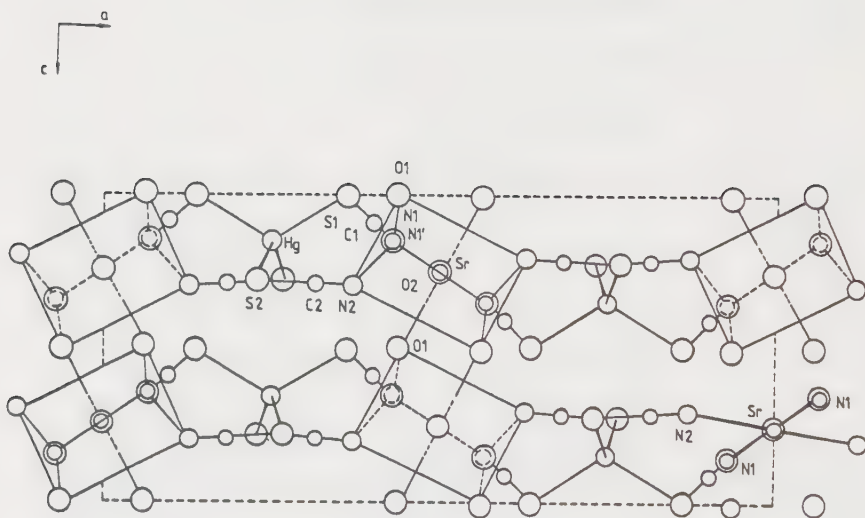


Abb. 4.11. Projektion der Elementarzelle des $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ auf die ac - Ebene. Der SrN_4 - Tetraeder innerhalb der Sr - Umgebung ist für ein Atom rechts unten herausgestellt.

4.1.7. Zusammenfassende Betrachtung der Strukturen der Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II)

Durch Umsetzung von Thiocyanaten der Erdalkalimetalle Magnesium, Calcium und Strontium mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ wurden vier Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $\text{MHg}(\text{SCN})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}; n = 2; \text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}; n = 3$) dargestellt und röntgenographisch charakterisiert. Abgesehen vom $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dessen Isotypie zum analogen Mg - Komplex bewiesen wurde, konnten die Strukturen sämtlicher Verbindungen durch vollständige Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden.

Allen Komplexen ist tetraedrisch durch vier S - Atome der SCN - Gruppen koordiniertes Quecksilber gemeinsam. Die unterschiedlichen Gegenionen (Mg - Ca - Sr) haben keinen Einfluß auf die Bildung dieses Strukturelements, obwohl die Längen der Hg - S - Bindungen in den verschiedenen Komplexen zum Teil erheblich variieren. Dies kann mit der grossen Stabilität des $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ - Komplexes begründet werden [74]. Sehr variabel dagegen gestaltet sich das Koordinationsverhalten der Gegenionen. Tabelle 4.10 enthält einige physikalische Eigenschaften der Elemente Mg, Ca und Sr [75].

Element	Ionisierungspotential/eV		Ionenradius /Å	Ladung/Radius
	1.	2.		
Mg	7,64	15,03	0,78	3,1
Ca	6,11	11,87	1,06	2,0
Sr	5,69	10,98	1,27	1,8

Tab. 4.10. Einige physikalische Größen der Erdalkalimetalle
Mg, Ca und Sr.

Mit zunehmendem Ionenradius der Gegenionen sollte eine Erhöhung der Koordinationszahl in ihren Komplexen erwartet werden, wie dies z. B. in den Verbindungen $MCl_2 \cdot 6 H_2O$ mit $M = Mg, Ca$ und Sr verifiziert ist. (Mg von 6 O umgeben, Ca und Sr von jeweils neun Sauerstoffatomen koordiniert ;[85,86,73].)

Die SCN^- - Gruppen in allen untersuchten Spezies wirken zwischen den Metallzentren verbrückend.

Im $MgHg(SCN)_4 \cdot 2 H_2O$ sind die vier N - Atome annähernd planar, im $CaHg(SCN)_4 \cdot 3 H_2O$ sowie im analogen Sr - Komplex verzerrt tetraedrisch um das Erdalkalimetallion angeordnet. Zusätzlich vereinigen die Gegenionen das gesamte Kristallwasser in ihrer Koordinationssphäre.

Im $MgHg(SCN)_4 \cdot 2 H_2O$ entsteht damit für Mg eine oktaedrische Umgebung.

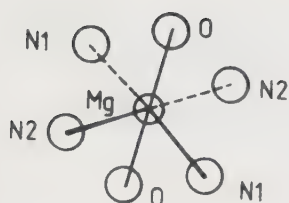


Abb. 4.12. Die oktaedrische Mg -
Umgebung.

Für die grösseren Homologen Ca und Sr könnte, ohne Verknüpfung von Koordinationspolyedern, eine maximale Koordinationszahl von sieben erreicht werden ($3 \times O$ und $4 \times N$). Im $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden dimere Baugruppen $[\text{CaN}_4\text{O}_2\text{O}_{2/2}]_2$ gefunden. Durch Verknüpfung zweier Sauerstoffatome wird für jedes Ca - Atom eine Koordinationszahl von acht erreicht; (bicapped trigonales Prisma).

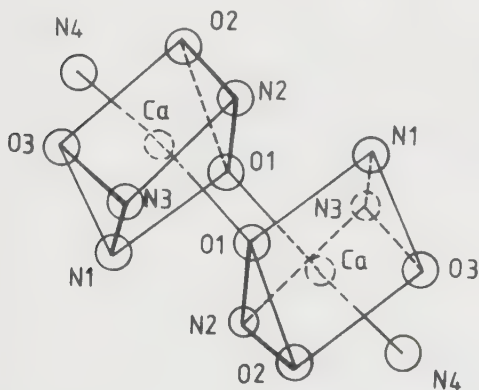


Abb. 4.13. Die $[\text{CaN}_4\text{O}_2\text{O}_{2/2}]_2$ - Dimeren im $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

Im $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ werden Ketten aus tricapped trigonalen Prismen $[\text{SrN}_4\text{O}_4]^{2-}$ verifiziert. Die Neuner-Koordination ist damit eine Konsequenz der erhöhten Vernetzung der Anionen - Polyeder um Sr.

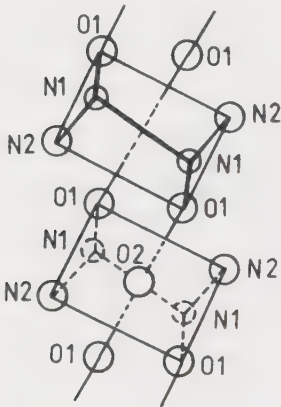


Abb. 4.14. Im $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ sind tricapped trigonale Prismen über vier gemeinsame Sauerstoffatome zu Ketten verknüpft.

4.2. Zur Kristallchemie der Erdalkalidicyanathiocyanato- mercurate(II)

4.2.1. Vorbemerkung

Die Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $M[Hg(CN)_2SCN]_2 \cdot 4 H_2O$ mit $M = Mg, Ca, Sr$ und Ba sind durch Umsetzung der Erdalkalithiocyanate mit $Hg(CN)_2$ im Verhältnis 1 : 2 in wässriger Lösung leicht zugänglich. Durch sehr langsames Abkühlen einer siedenden Lösung der Ausgangskomponenten können kristalline Produkte erhalten werden. Für die Kristalltracht erweisen sich Ethanol - Wasser - Gemische im Konzentrationsbereich 30 : 70 - 70 : 30 % als günstig. Durch isothermes Verdunsten einer Lösung (50% Ethanol, 50% H_2O) der jeweiligen Ausgangsprodukte bei $20^\circ \pm 1^\circ C$ sind gut ausgebildete Kristalle für röntgenographische Untersuchungen erhältlich. Alle dargestellten Verbindungen sind luftstabil und zeigen, im Vergleich zu den Erdalkalitetrathiocyanatomercuraten(II) , keinerlei hygroskopische Eigenschaften.

Das Hydratwasser aller Spezies ist auf thermischem Weg abspaltbar. Im Falle der Sr - und Ba - Verbindung werden bis zur Zersetzungstemperatur von $230^\circ C$ bzw. $258^\circ C$ nur drei der insgesamt vier Mole Kristallwasser abgegeben (vgl. Abschnitt 6.3.3). Die Produkte des thermischen Abbaus sind auch hier

amorph, sodaß eine Aussage über deren Aufbau durch röntgenographische Methoden nicht möglich ist.

4.2.2. Kristalldaten der untersuchten Verbindungen

Geeignete Kristalle für röntgenographische Untersuchungen wurden unter n - Heptan ausgewählt und mit Zapon - Lack an einem Quarz - Faden befestigt.

Zur Bestimmung von Lauesymmetrien und Raumgruppen sowie zur Festlegung der Gitterparameter wurden Präzessionsaufnahmen (Mo K_{α} - Strahlung, Zr - Filter) angefertigt. Dabei erwiesen sich die Kristalle der Verbindungen mit $M = \text{Ca, Sr}$ und Ba als verzwillingte Individuen. Da selbst in einer grossen Zahl von Kristallen keine Einkristalle gefunden wurden und Variationen in den Präparationsbedingungen keine Erfolge erbrachten, mussten für alle weiteren Untersuchungen Zwillinge verwendet werden. Im Fall des $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ konnten einkristalline Domänen ausreichender Grösse von einem schwalbenschwanzähnlichen Gebilde mechanisch abgetrennt werden.

Aus Präzessionsaufnahmen wurden die Gesetzmässigkeiten der Verzwillingung ermittelt. Dabei zeigte sich, daß im $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ für bestimmte Reflexe ein Überlappen auftritt, bzw. Reflexe sehr nahe beieinander liegen.

Daher musste mit einer schlechten Qualität des Datensatzes gerechnet werden.

Zur Strukturlösung der Verbindungen wurden Kristalle auf einem Philips PW 1100 Vierkreisdiffraktometer (Graphit-monochromator, Ag K α - Strahlung) im ω - Scanmodus vermessen. Standardreflexe, während der Einzelmessungen periodisch beobachtet, waren zeitlich unverändert. Die Scanbreiten wurden der jeweiligen Reflexform angepasst. Die Reflexe wurden mit einer Geschwindigkeit von $0,15^\circ \text{ s}^{-1}$ durchfahren. Gemessen wurde in jeweils vier Oktanten bei Raumtemperatur.

Tabelle 4.11 gibt einen Überblick über die untersuchten Verbindungen sowie deren Kristalldaten.

In Tabelle 4.12 sind Einzelheiten zur Messtechnik zusammengestellt. Wegen der Isotypie der Verbindungen

$\text{M}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Sr}$ und Ba wurde der Ba - Komplex nicht vermessen.

M	Mg	Ca	Sr	Ba
Raumgruppe	P nma	P 2 ₁ /c	P mmn	P mmn
Formelmasse	717,8	733,6	781,1	830,8
Gitterkonstanten in Å bzw. Grad a)	24,045(8) 6,415(1) 10,866(2)	6,483(2) 12,174(5) 21,733(50) 93,79(4)	9,195(3) 8,558(1) 10,903(2)	9,240(1) 8,668(1) 11,017(1)
Volumen der Elementarzelle in Å ³	1676,1	1711,5	858,0	882,3
Zahl der Formeleinheiten	4	4	2	2
Dichten in g·cm ⁻³ b)	2,79 2,84	2,81 2,85	2,97 3,02	2,93 3,13
Kristallhabitus und Grösse in mm ³	Stäbchen [010] unverzwillingt 0,06·0,04·0,3	längliche Prismen Achsenzwillinge nach [001] 0,04·0,08·0,2	Rautenförmige Scheiben mit {110} als Zwillingssebene Prismatisches Bruchstück [110] 0,02·0,03·0,25	

Tab. 4.11. Kristallographische Daten der Erdalkalidicyanothiocyanatomercurate(II).

- a) Gitterkonstanten mit Standardabweichungen für M = Mg, Ca, Sr aus Diffraktometerdaten; für M = Ba aus Pulverdaten.
b) pyknometrisch unter n - Heptan

Verbindung	$\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	$\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
μ in cm^{-1} (Ag K α)	96,15	95,62	110,15
Messbereich in Grad	$3 \leq \vartheta \leq 20$	$3 \leq \vartheta \leq 18$	$3 \leq \vartheta \leq 22$
Messgeschw. in Grad $\cdot\text{s}^{-1}$	0,15	0,15	0,15
Scanbreite in Grad	$1,4 + 0,2 \cdot \tan \vartheta$	$1,0 + 0,2 \cdot \tan \vartheta$	$0,8 + 0,2 \cdot \tan \vartheta$
Anzahl der gemessenen Reflexe	5309	5116	4838

Tab. 4.12. Einzelheiten zur Messtechnik.

4.2.3. Zur Problematik der Strukturbestimmungen an Erdalkalidicyanothiocyantomercuraten(II)

Der Gang der Strukturanalysen ist im Wesentlichen mit dem für die Erdalkalitetrathiocyantomercurate(II) identisch, sodaß auf Einzelheiten nicht näher eingegangen werden muß.

Um eine Verbesserung der Ergebnisse zu erzielen, wurde für die Ca - und Sr - Verbindung eine Absorptionskorrektur durchgeführt [56]. Dazu wurden die Kristalle mittels eines Mikroskopes und Reflexionsgoniometers vermessen.

Die ebenen Begrenzungsflächen wurden indiziert, außerdem die Abstände der Flächen von einem gewählten Kristallmittelpunkt berücksichtigt.

Um den Einfluß von Absorptionseffekten einstufen zu können, wurde je ein symmetrieunabhängiger Datensatz mit und ohne Absorptionskorrektur erstellt. Als Gütemaß diente der Faktor R_1 (vgl. Abschnitt 4.1.3).

Wie aus Tabelle 4.13 zu ersehen ist, ist der Effekt der Korrektur in beiden Fällen nur gering, was auf die schlechte Qualität der vermessenen Kristalle zurückgeführt werden darf. Daraus entwickelte sich auch eine Problematik bei der Strukturlösung des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Aus einer Patterson - Synthese konnten die Lagen der Hg - Atome entnommen werden. Eine anschließende Fourier - Synthese lieferte die ungefähren Lagen des Ca - Atoms und der S - Atome. Eine Verfeinerung dieser Atomlagen nach der

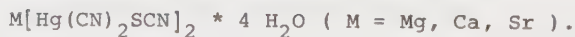
Methode der kleinsten Fehlerquadrate ergab nach zwei Cyclen einen R - Wert von 28%, was auf die Richtigkeit des Modelles hindeutet. Anschliessende Fourier - und Differenzenfourieranalysen waren diffus und zeigten keine eindeutig zuzuordnenden Maxima.

Zur Modellfindung wurde auch das Programmsystem MULTAN 80 herangezogen [76]. Leider konnte mit direkten Methoden auch keine umfassendere Aussage über den Aufbau des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden. Die Strukturlösung wurde daher an diesem Punkt abgebrochen, zumal das Gerüst, aus Ca, Hg und S gebildet, chemisch sinnvoll erschien und grosse Ähnlichkeit mit dem Aufbau des analogen Sr - Komplexes beweist (vgl. Abschnitt 4.2.7.).

In Tabelle 4.13 sind Einzelheiten zur Strukturlösung zusammengestellt.

M	Mg	Ca	Sr
Anzahl der gemessenen Reflexe	5309	5116	4838
Anzahl unabhng. Reflexe	1247	2173	1226
davon mit $I > 2,50(I)$ (N)	1023	—	829
R_i ohne Absorptionsk.	5,80	7,20	7,21
R_i mit Absorptionsk.	—	5,78	6,91
F(000)	1271,74	1311,50	691,74
Anzahl der Parameter (P)	123	20	66
N/P	8,3	(108,7)	12,7
Wichtungsfaktor g	$9 \cdot 10^{-6}$	—	$6 \cdot 10^{-6}$
R (R_w)	4,4 (3,8)	bis 28,6 verfeinert	7,4 (7,0)

Tab. 4.13. Einzelheiten zur Strukturlösung der Verbindungen



Erläuterungen siehe Abschnitt 4.1.3.

4.2.4. Strukturbeschreibung und Diskussion des



Die Verbindung $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe $Pnma$ (D_{2h}^{16} - Nr. 62 der Int. Tab.). Alle Atome mit Ausnahme der Sauerstoffe besetzen die Punktlage 4c mit der Lagesymmetrie m.

In Tabelle 4.14 sind die Lageparameter und Faktoren der anisotropen Temperaturparameter der Atome zusammengestellt. Die für die Strukturdiskussion relevanten Abstände und Winkel sind in Tabelle 4.15 zusammengestellt.

Atom	Lage	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃
					U ₁₃	U ₂₃	U ₁₂
Hg1	4c - m	0,0601 (10)	0,75	0,0341 (2)	0,0329 (5)	0,0581 (7) 0,0087 (4)	0,0243 (5)
Hg2	4c - m	0,1994 (10)	0,25	0,1007 (8)	0,0363 (5)	0,0530 (6) 0,0014 (4)	0,0234 (4)
Mg	4c - m	0,3755 (3)	0,25	0,0642 (6)	0,0222 (32)	0,0314 (36) -0,0016 (25)	0,0267 (34)
N1	4c - m	0,2884 (6)	0,75	0,8869 (15)	0,0223 (56)	0,0442 (60) -0,0081 (53)	0,0456 (59)
N2	4c - m	0,3951 (6)	0,25	0,2599 (13)	0,0212 (54)	0,0401 (59) -0,0006 (49)	0,0168 (54)
N3	4c - m	0,3068 (8)	0,75	0,3099 (14)	0,0673 (62)	0,0610 (62) 0,0006 (55)	0,0158 (55)
N4	4c - m	0,5091 (8)	0,25	0,7806 (17)	0,0415 (60)	0,0710 (64) -0,0193 (57)	0,0565 (62)
N11	4c - m	0,3517 (7)	0,25	0,8741 (13)	0,0593 (61)	0,0368 (60) 0,0081 (52)	0,0126 (54)
N22	4c - m	0,5552 (9)	0,25	0,1730 (17)	0,0863 (64)	0,0384 (61) 0,0009 (60)	0,0482 (61)
S11	4c - m	0,3231 (2)	0,25	0,6251 (4)	0,0303 (28)	0,0328 (30) -0,0001 (22)	0,0229 (27)
S22	4c - m	0,0703 (2)	0,25	0,0728 (5)	0,0290 (30)	0,0411 (33) 0,0006 (23)	0,0377 (31)
C11	4c - m	0,3410 (9)	0,25	0,7716 (19)	0,0358 (63)	0,0069 (60) 0,0098 (60)	0,0416 (64)
C22	4c - m	0,5610 (9)	0,25	0,2818 (19)	0,0521 (65)	0,0320 (64) 0,0051 (61)	0,0285 (62)
C1	4c - m	0,2928 (9)	0,75	0,7810 (20)	0,0359 (63)	0,0211 (62) -0,0069 (61)	0,0438 (64)
C2	4c - m	0,4093 (7)	0,25	0,3561 (16)	0,0101 (58)	0,0384 (64) -0,0044 (54)	0,0175 (59)
C3	4c - m	0,019 (9)	0,75	0,4151 (17)	0,0457 (63)	0,0385 (64) 0,0010 (59)	0,0154 (61)
C4	4c - m	0,4837 (9)	0,25	0,6945 (20)	0,0430 (66)	0,0463 (66) -0,0066 (62)	0,0358 (65)
O1	8d - 1	0,0681 (4)	0,9817 (17)	0,5372 (8)	0,0386 (44) 0,0092 (47)	0,0636 (51) 0,0041 (39)	0,0404 (44) 0,0273 (44)
O2	8d - 1	0,1884 (3)	0,5261 (14)	0,5964 (8)	0,0430 (44) -0,0017 (41)	0,0317 (46) -0,0034 (38)	0,0343 (41) 0,0113 (40)

Tab. 4.14. Lageparameter und Faktoren der anisotropen
Temperaturparameter in der Verbindung
 $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Mg - Umgebung			Hg1- Umgebung		Hg2 - Umgebung		
Mg - O1	2,03 (1)	(2x)	Hg1- S11	2,96 (4)	Hg2 - S11	3,28 (3) (2x)	
- O2	2,13 (1)	(2x)	- S22	3,26 (2)	- S22	3,10 (4)	
- N11	2,15 (2)		- S22	3,33 (4) (2x)	- O2	3,05 (3) (2x)	
- N2	2,18 (2)		- C2	2,07 (2)	- C1	1,98 (3)	
O1 -Mg-O1	94,6 (4)		- C4	2,04 (3)	- C3	2,02 (2)	
N11-Mg-N2	177,0 (1)		C2 -Hg1-C4	169,6 (1)	C1 -Hg2-C3	175,5 (3)	
O1 -Mg-O2	90,0 (4)		S11-Hg1-S22	83,5 (2)	C1 -Hg2-O2	86,1 (7)	
O1 -Mg-N2	90,0 (4)		S11-Hg1-S22	179,1 (1)	C1 -Hg2-S11	86,2 (7)	
			C11-Hg1-C2	89,0 (1)	O2 -Hg2-O2	56,6 (8)	
			N4 -C4 -Hg1	178,1 (4)	O2 -Hg2-S11	71,3 (9)	
			N2 -C2 -Hg1	177,4 (1)	S11-Hg2-S22	81,1 (5)	
					N1 -C1 -Hg2	179,8 (1)	
					N3 -C3 -Hg2	175,0 (1)	
SCN - Gruppen			CN - Gruppen		O - H - Brückenakzeptoren		
S - C	C - N	S-C-N	C - N		O1-N2	2,98 (2)	
SCN11	1,65 (2)	1,15 (3)	177,8 (2)	CN1	1,16 (3)	-N4	2,99 (2)
SCN22	1,60 (2)	1,19 (2)	178,8 (2)	CN2	1,10 (2)	-N11	3,01 (2)
				CN3	1,15 (2)	-N12	2,89 (2)
				CN4	1,18 (3)	-O1	2,99 (2)
						O2-N1	2,95 (2)
						-N2	3,04 (2)
						-N3	2,93 (2)
						-N11	2,98 (2)
						-O2	2,87 (1)

Tab. 4.15. Einige wichtige Bindungswinkel und Längen in
Grad bzw. Å.

Im vorliegenden Strukturtyp sind nahezu linear gebaute $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten enthalten, wie sie auch in anderen Dicyanohalogeno - und pseudohalogenomercuraten(II) gefunden werden [15,50,51]. Durch lockere Wechselwirkungen mit vier Schwefelatomen aus SCN - Gruppen wird die kovalente $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheit um das Hg1 zum stark gestauchten

Oktaeder aufgeweitet. Der im Vergleich zum ebenfalls oktaedrisch gebauten $\text{Hg}(\text{phen})_2(\text{SCN})_2$ [71] vergrößerte Hg - S - Abstand kann mit dem ausgeprägten Brückenverhalten der SCN - Gruppen begründet werden und ist in zahlreichen Verbindungen mit SCN - Brücken von vergleichbarer Grössenordnung [39,77].

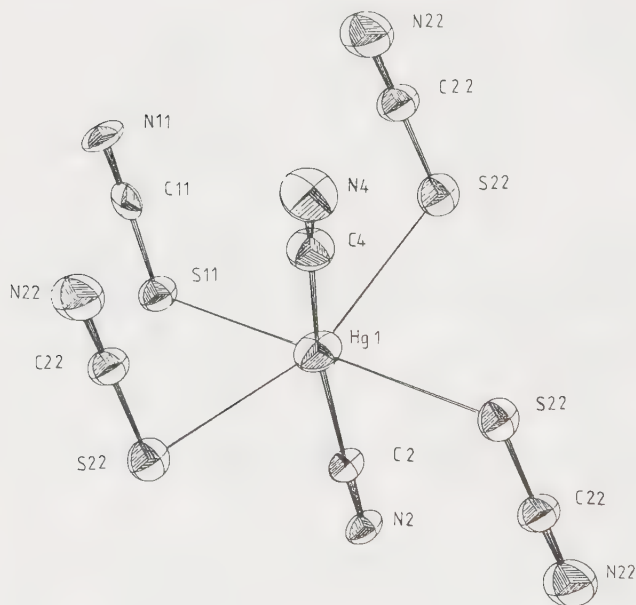


Abb. 4.15. Umgebung des Hg1 im $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Eine ungewöhnliche Koordination liegt für Hg2 vor. Die kovalente $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheit wird hier durch Wechselwirkungen zwischen Hg2 und S11, S22 sowie O2 zur verzerrt pentagonalen Bipyramide aufgeweitet.

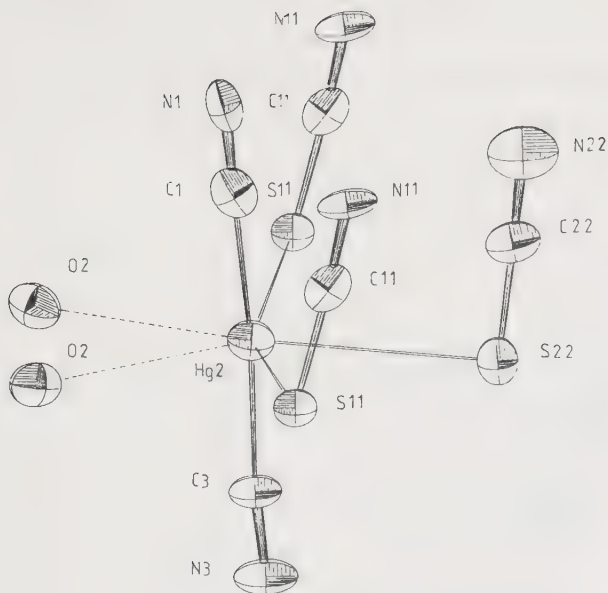


Abb. 4.16. Umgebung des Hg2 in der Verbindung
 $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Eine derartige Koordination wird für Hg(II) nur selten gefunden [4,78]. Der beobachtete Hg - O - Abstand von 3,05 Å ist vergleichbar mit Werten für Hg - O - Brücken in anderen Strukturen [78,79].

Das Mg - Kation besitzt eine oktaedrische Umgebung. Neben zwei trans - ständigen N - Atomen aus einer CN - und einer SCN - Gruppierung tragen noch vier O - Atome des Hydratwassers zur Koordination bei.

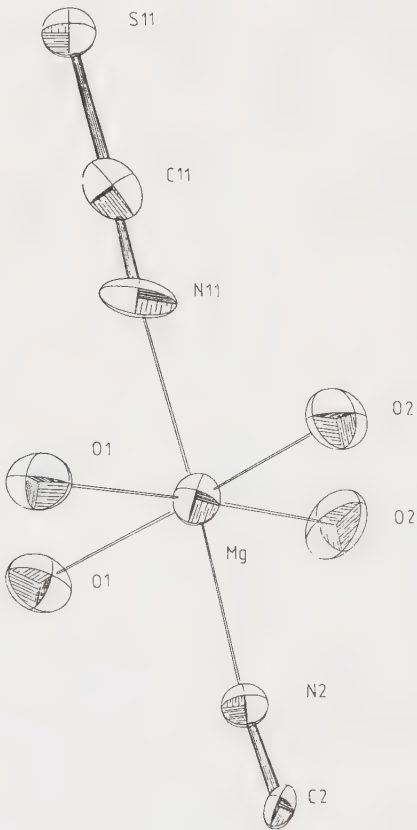


Abb. 4.17. Die Koordinationssphäre des Mg - Kations.

In Abbildung 4.18 sind mehrere Elementarzellen des $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt, aus der die Verknüpfungsprinzipien des Komplexes deutlich werden.

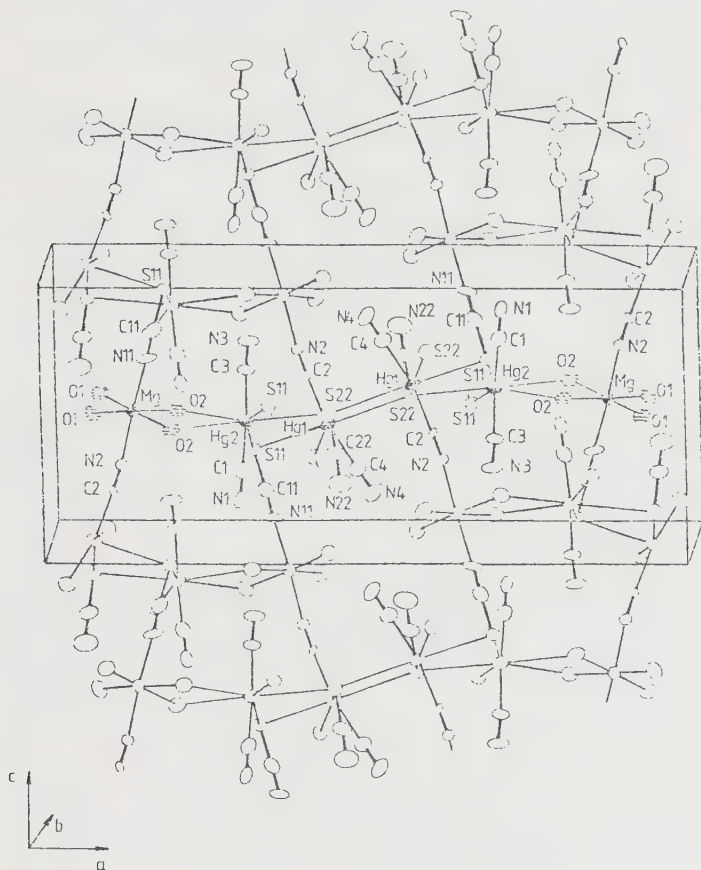


Abb. 4.18. Die Elementarzelle des $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit Umgebung.

Ein Vergleich der Bindungslängen in den $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten zeigt, daß die $\text{Hg1} - \text{C2}$ - Bindung mit $2,07 \text{ \AA}$ deutlich aufgeweitet ist, während die $\text{C2} - \text{N2}$ - Bindung auf $1,10 \text{ \AA}$ verkürzt wird. Dieser Effekt kann auf die koordinative Betätigung der betrachteten CN - Gruppe zurückgeführt werden, denn das N2 - Atom trägt zur Mg - Umgebung bei.

Eine starke koordinative Beanspruchung liegt bei den Schwefel-Atomen der SCN - Gruppen vor. So kann S22 als zu vier Hg - Atomen zugehörig betrachtet werden, während S11 mit drei Quecksilberatomen verknüpft ist. Ferner liegt bei der Gruppierung $\text{S11} - \text{C11} - \text{N11}$ eine end - to - end - Verbrückung vor, da N11 zur Magnesiumkoordination beiträgt.

In Tabelle 4.15 sind die Abstände zwischen Sauerstoffatomen und geeigneten Wasserstoffbindungsakzeptoren aufgeführt, die den Abstandskriterien von HAMILTON und IBERS [67] genügen. ($\text{O} \dots \text{S} < 3,8 \text{ \AA}$ und $\text{O} \dots \text{C}, \text{N} < 3,4 \text{ \AA}$).

Danach sollten in der Struktur des $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ ausgeprägte Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sein.

4.2.5. Die Grundstruktur des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Wie bereits erörtert wurde, konnten im vorliegenden Strukturtyp nur die Atome Ca, Hg und S lokalisiert werden. Die Lageparameter sowie Faktoren der isotropen Temperaturparameter der Atome können Tabelle 4.16 entnommen werden. Standardabweichungen sind nicht angegeben.

Atom	Lage	x	y	z	U_{11}
Ca	4e - 1	0,0069	0,2457	0,5286	0,0502
Hg1	4e - 1	0,5068	0,7522	0,7460	0,0336
Hg2	4e - 1	0,0225	0,9798	0,7489	0,0389
S1	4e - 1	0,5404	0,0104	0,7129	0,0923
S2	4e - 1	0,0564	0,7316	0,7620	0,0277

Tab. 4.16. Die Lageparameter und Faktoren der isotropen Temperaturparameter der Atome Ca, Hg und S. Standardabweichungen sind nicht angegeben. Die Verbindung $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in der Raumgruppe $P 2_1/c - C_{2h}^5$; Nr. 14 der Int. Tab..

In Abbildung 4.19 ist eine Projektion der Elementarzelle des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ auf die ab - Ebene dargestellt. Dabei sind nur die Atome Ca, Hg und S berücksichtigt. Dennoch wird der Aufbau des Komplexes erkennbar. Die Quecksilberatome sind durch je vier S - Atome in einer Ebene umgeben.

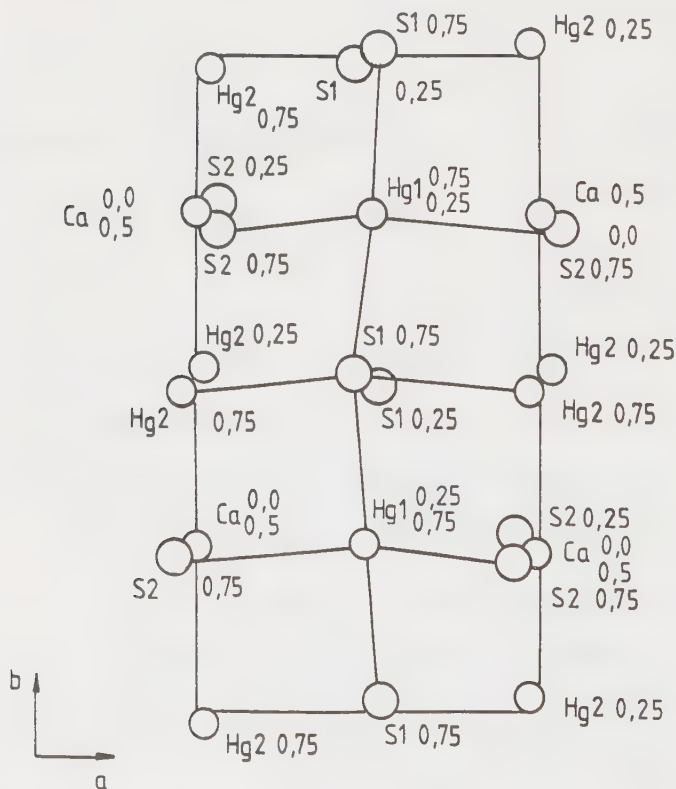


Abb. 4.19. Projektion des Grundgerüsts des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ auf die ab - Ebene.
(Höhenangaben: gerundete z - Parameter)

Ausserdem darf die Existenz nahezu linearer $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten in der Struktur vermutet werden, denn in allen bislang bekannten Dicyanohalogeno - und Dicyanopseudohalogenomercuraten(II) ist dieses Element vertreten [80].

Wenn angenommen wird, daß die endständigen N - Atome der CN - Gruppen zur Ca - Koordination beitragen, wird die Grundstruktur des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ aus parallel zur ab - Ebene verlaufenden Oktaederschichten der Art $\infty[\text{HgS}_{4/4}(\text{CN})_2]$ aufgebaut. Legt man für die Abstände Hg - C und C - N die mittleren Werte von $2,1 \text{ \AA}$ und $1,2 \text{ \AA}$ zugrunde [80] , so ergibt sich ein mittlerer Ca - N - Abstand von $2,51 \text{ \AA}$ für die lineare Ca - NC - Hg - Anordnung. Es wird daher eine beträchtliche Kippung der $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Hanteln gegenüber der Normalen der Ebenen $\square \text{S1}(2x) \text{ S2}(2x)$ erwartet.

In den Abbildungen 4.20 und 4.21 sind die erwarteten Koordinationspolyeder der Atome Hg1 und Hg2 dargestellt. Da von den leichteren Atomen O und N keine Lageparameter bekannt sind, kann über die Ca - Koordination keine genaue Aussage gemacht werden.

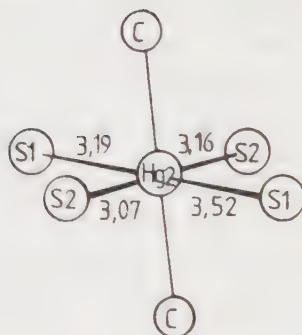
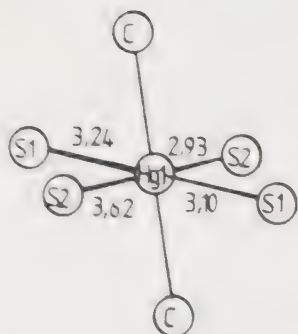


Abb. 4.20 und 4.21. Die wahrscheinlichen Koordinationspolyeder von Hg1 und Hg2. (Angaben in Å)

In Tabelle 4.17 sind die Ca - S - Abstände zusammengestellt, die auf eine Ca - Koordination durch endständige N - Atome der entsprechenden Thiocyanatogruppen hindeuten.

Ca - S1	3,92	Ca - N1	3,12
- S1	3,86	- N1	3,06
- S2	3,63	- N2	2,73
- S2	3,31	- N2	2,57

Tabelle 4.17. Ca - S und korrespondierende Ca - N - Abstände in Å.

Legt man für die durchschnittliche Länge einer SCN - Gruppierung einen Wert von $2,8 \text{ \AA}$ zugrunde, würden sich für lineare S - C - N - Ca - Anordnungen die in Tabelle 4.17 zusammengestellten Ca - N - Abstände ergeben. Mit den bisher beobachteten Abständen für M - N - Koordinationen (M = Mg, Ca, Sr) durch endständige N - Atome von SCN - Gruppen könnten daher hauptsächlich die N2 - Atome an der Koordination des Ca beteiligt sein.

4.2.6. Beschreibung und Diskussion der Strukturen von
 $M[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Sr}$ und Ba

Wie der Vergleich der metrischen Parameter beider Verbindungen nahelegt, kristallisieren die Spezies isomorph. Die Isotypie zwischen Sr - und Ba - Komplex kann durch Vergleich von berechneten und gemessenen Guinierdaten gezeigt werden. Daher war es zweckmässig, nur die Struktur des $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zu ermitteln. Im Folgenden soll daher ausschließlich die Struktur des Sr - Komplexes beschrieben werden; für die Ba - Verbindung dürfen vergleichbare Verhältnisse erwartet werden.

In der Strontiumverbindung besetzen die Schweratome Sr und Hg die Punktlagen 2b (mm) und 4d ($\bar{1}$), die relativ symmetrische Koordinationspolyeder für die Metallzentren erwarten lassen. In Tabelle 4.18 sind die Lageparameter und die Faktoren der anisotropen Temperaturparameter aller Atome zusammengestellt. Wie in allen bislang strukturell untersuchten Dicyanohalogeno - und Dicyanopseudohalogenomercuraten(II) [15,50,51,80] besitzt das Quecksilberatom im vorliegenden Komplex die charakteristische Koordinationszahl zwei; das Auftreten von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Hanteln ist für den Strukturtyp dominierend.

Atom	Lage	x	y	z	U_{11} U_{13}	U_{22} U_{23}	U_{33} U_{12}
Sr	2b - mm	0,25	0,75	0,0630 (4)	0,0307 (18)	0,0194 (16)	0,0226 (17)
Hg	4d - T	0,0	0,0	0,5	0,0447 (6) -0,0054 (6)	0,0357 (6) 0,0052 (6)	0,0271 (5) -0,0014 (7)
S1	2b - mm	0,75	0,25	0,4471 (12)	0,0389 (48)	0,0390 (49)	0,0275 (45)
S2	2a - mm	0,25	0,25	0,5192 (10)	0,0366 (45)	0,0296 (43)	0,0296 (50)
C1	2b - mm	0,25	0,75	0,4079 (38)	0,0925 (80)	0,0801 (80)	0,0859 (80)
C2	2a - mm	0,25	0,25	0,6684 (26)	0,0407 (77)	0,0603 (78)	0,0153 (74)
N1	2b - mm	0,25	0,75	0,3018 (38)	0,1029 (80)	0,0810 (80)	0,0865 (80)
N2	2a - mm	0,25	0,25	0,7773 (20)	0,0517 (78)	0,0785 (79)	0,0524 (78)
C	8g - 1	0,0512 (23)	0,5279 (28)	0,3198 (21)	0,0318 (61) 0,0061 (68)	0,0639 (78) -0,0005 (60)	0,0363 (66) 0,0013 (66)
N	8g - 1	0,4153 (23)	0,9394 (31)	0,2230 (18)	0,0460 (66) -0,0169 (69)	0,1116 (75) 0,0065 (62)	0,0377 (65) -0,0207 (70)
O1	4f - m	0,0203 (26)	0,25	0,0261 (22)	0,0565 (74)	0,1195 (78) 0,0068 (69)	0,0611 (76)
O2	4e - m	0,75	0,5344 (29)	0,0241 (20)	0,1408 (78) -0,0042 (69)	0,0571 (75)	0,0425 (73)

Tab. 4.18. Atomlagen und Faktoren der anisotropen
Temperaturparameter der Verbindung



Durch lockere Wechselwirkungen mit vier Schwefelatomen aus SCN - Gruppen werden gestauchte Oktaeder um Hg(II) gebildet, eine effektive Koordinationszahl von sechs erreicht. Durch Kantenverknüpfung der Schwefelatome entstehen $2[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{S}_{4/4}]$ - Schichten.

Die Sr - Ionen besetzen Lücken zwischen alternierenden Schichten und besitzen eine tricapped trigonal prismatische Koordination. Das trigonale Prisma wird von den Atomen O1 (2x) und N (4x) gebildet, die Atome O2 (2x) und N1 zentrieren die Vierecksflächen.

In den Abbildungen 4.22 und 4.23 sind die Elementarzelle der Verbindung als Projektion auf die bc - Ebene sowie die Sr - Umgebung im $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt.

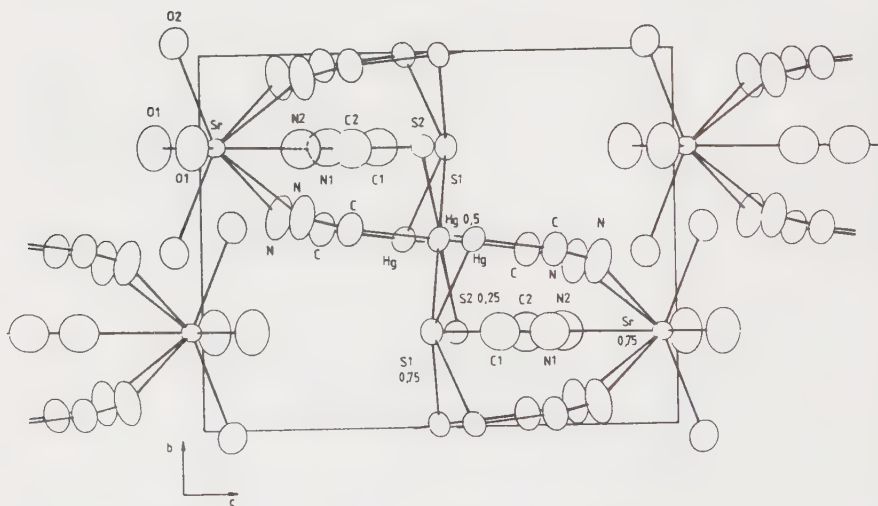


Abb. 4.22. Die Elementarzelle des $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit Umgebung als Projektion auf die bc - Ebene.
Die Höhenangaben sind die x - Parameter der Atome.

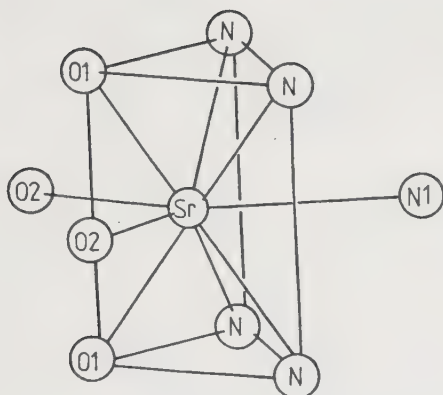


Abb. 4.23. Der Koordinationspolyeder des Sr in der Verbindung
 $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

In der Tabelle 4.19 sind wichtige Bindungswinkel und Abstände im Komplex zusammengestellt. Die Hg - C - und Hg - S - Abstände entsprechen im Wesentlichen denen in der Verbindung $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Hervorzuheben ist der lineare Bau der SCN - Gruppen, der durch die Lagesymmetrie mm bedingt ist.

Sr - Umgebung		Hg - Umgebung		O - H - Brückenakzeptoren	
Sr - N1	2,60(4)	Hg - S1	3,192(3) (2x)	O1- N2	3,44(3)
- N	2,83(2) (4x)	- S2	3,146(2) (2x)	- N	3,47(3)
- O1	2,67(2) (2x)	- C	2,035(23) (2x)	- N	3,31(3)
- O2	2,61(2) (2x)			- O2	2,86(3)
O1-Sr-N	136,5(3)	S1-Hg-S2	94,7(5)	O2- N2	2,84(3)
O1-Sr-N1	111,4(8)	S1-Hg-S2	85,3(5)	- N	3,20(3)
O2-Sr-N	139,4(5)	Hg-C-N	172,0(9)		
O2-Sr-N1	111,3(7)				
N -O1-N	100,1(6)				
SCN - Gruppen		CN - Gruppe			
S - C	C - N	S-C-N	C - N	1,13(3)	
SCN1	1,58(4)	1,16(6)	180,0		
SCN2	1,63(3)	1,19(4)	180,0		

Tab. 4.19. Wichtige Bindungsabstände und Bindungswinkel
in der Struktur des $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
in Å bzw. Grad.

4.2.7. Vergleichende Betrachtung der Strukturen der

Verbindungsklasse $M[Hg(CN)_2SCN]_2 \cdot 4 H_2O$ -

$M = Mg, Ca, Sr$ und Ba

In den Systemen $Hg(CN)_2 - M(NCS)_2 - H_2O$ wurden vier Verbindungen der formal gleichen Zusammensetzung

$M[Hg(CN)_2SCN]_2 \cdot 4 H_2O$ ($M = Mg, Ca, Sr, Ba$) isoliert und analytisch, spektrometrisch und röntgenographisch charakterisiert. Unter den gegebenen Präparationsbedingungen ist nur die Mg - Verbindung in einkristalliner Form erhältlich, alle anderen Spezies kristallisieren als Zwillingsindividuen.

Gemeinsames Strukturmerkmal der untersuchten Verbindungen sind nahezu lineare kovalente $Hg(CN)_2$ - Hanteln. Zur Hg - Koordination tragen weiterhin geeignete Donatoren bei.

Im Fall der Sr - Verbindung entstehen dadurch gestauchte $Hg(CN)_2S_4$ - Oktaeder, die durch Kantenverknüpfung über terminale S - Atome der SCN - Gruppen zu $2_{\infty}[Hg(CN)_2S_{4/4}]$ - Schichten verknüpft sind. Ein analoger Aufbau ist in der Verbindungsklasse der Alkalimetallverbindungen ($MHg(CN)_2SCN$; $M = K, Rb$ und Cs) verifiziert [50,51,52,80].

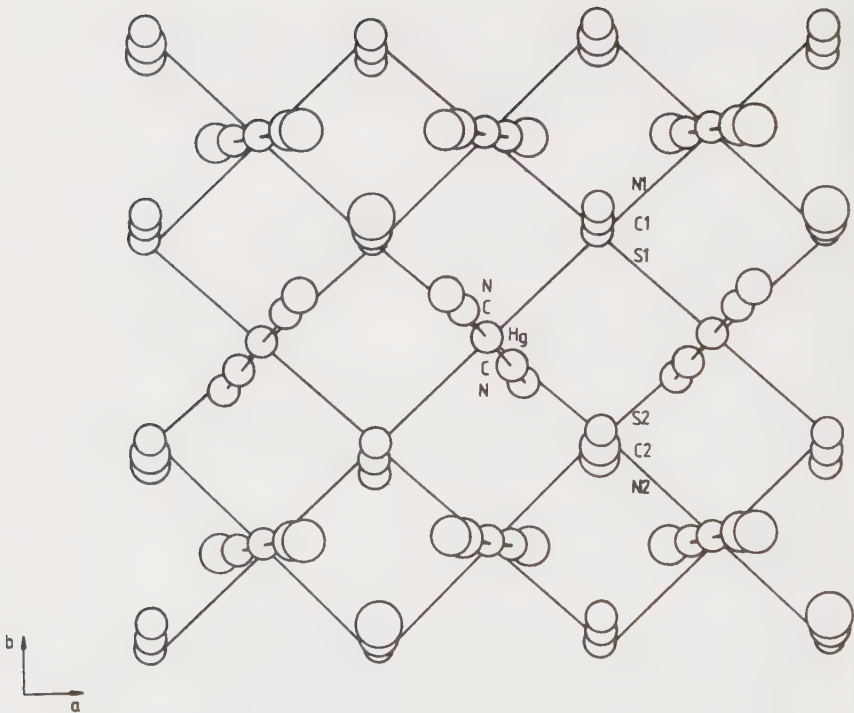


Abb. 4.24. Ausschnitt aus einer $\infty [\text{Hg}(\text{CN})_2\text{S}_{4/4}]$ - Schicht
in der Verbindung $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Das relativ voluminöse Kation Sr besetzt Lücken zwischen alternierenden Schichten aus $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{S}_4$ - Oktaedern. Zur koordinativen Absättigung muß Kristallwasser eingelagert werden. Ferner nehmen die N - Atome der CN - Gruppen sowie das N1 - Atom der Thiocyanatogruppe an der Sr - Koordination teil.

In den untereinander isostrukturellen Alkaliverbindungen sind die Gegenionen (K, Rb, Cs) sechsfach in Form eines trigonalen Prismas, bestehend aus den N - Atomen von vier terminalen CN - Gruppen sowie zwei N - Atomen der SCN - Gruppen, umgeben [50].

Obwohl bei der Strukturlösung des $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ nur die schweren Atome Ca, Hg und S lokalisiert werden konnten, scheint deren Aufbau doch weitestgehend geklärt.

Analog zur Sr - Verbindung treten Oktaederschichten

$2[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{S}_{4/4}]$ auf, wobei über die Geometrie der NC - Hg - CN - Hanteln keine Aussage gemacht werden kann.

Die Ca - Atome besetzen Lücken zwischen diesen Oktaederschichten. Die Anordnungen der Atome Ca, Hg und S sowie Sr, Hg und S sind für beide Verbindungen eng verwandt, wie dies in Abbildung 4.25 dargestellt ist. Dabei ist die Halbierung der Anzahl der Formeleinheiten von $Z = 4$ für die Ca - Verbindung zu $Z = 2$ für den Sr - Komplex zu berücksichtigen.

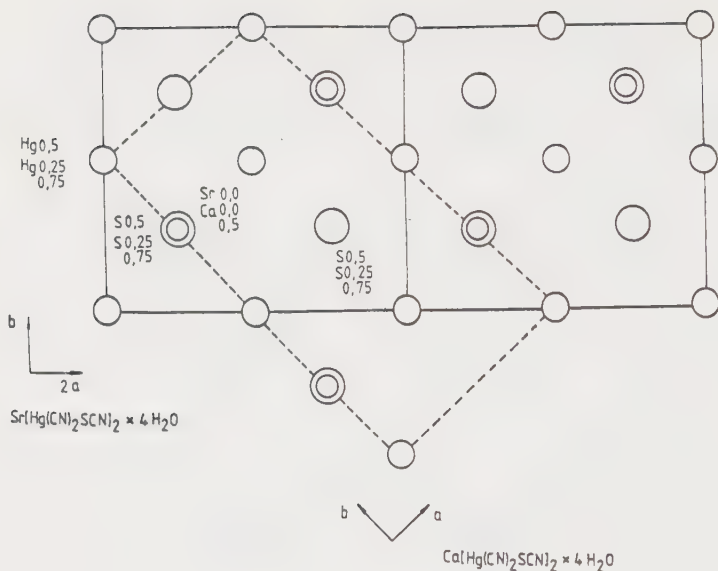


Abb. 4.25. Projektionen der Schweratome Ca bzw. Sr, Hg und S der Verbindungen $\text{M}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Die Höhenangaben entsprechen den (teilweise gerundeten) z - Parametern der Atome.

Dabei bezieht sich die erste Angabe auf die Sr -, die beiden unteren Werte auf die Ca - Verbindung.

In der Magnesiumverbindung scheint eine ausgeprägte Stabilisierung der Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen vorzuliegen. Dagegen sind H - Brücken im Strontiumkomplex nur schwach ausgeprägt. (Vgl. Tabelle 4.15 und 4.19). Ohne exakte Kenntnis der H - Lagen ist eine abschliessende Diskussion dieses Punktes nicht möglich.

Die beobachtete Zwillingsbildung in der Verbindungsreihe mit den Kationen Ca, Sr und Ba kann nicht plausibel begründet werden. Unter Umständen bedingt der Übergang vom Magnesium zu seinen Homologen Ca, Sr und Ba das Auftreten von Flächendefekten während des Wachstums der Kristalle.

Nach WONDRATSCHEK und JEITSCHKO [81] kann Zwillingsbildung immer dann erwartet werden, wenn die Raumgruppe der betrachteten Struktur translationengleiche Untergruppe der Raumgruppe einer Mutterstruktur darstellt. Für die betrachteten Verbindungen ist eine solche Mutterstruktur jedoch nicht bekannt. Dagegen wird die beobachtete Verzwillingung des $\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{NCS})_2$ auf die geringe Stabilisierung der Struktur durch Wasserstoffbrückenbindungen zurückgeführt [62].

Von Bedeutung könnte daher auch sein, daß im Sr - Komplex über erheblich weniger stabilisierende H - Brückenbindungen verfügt werden kann, als dies im $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ der Fall ist.

5. Spektroskopischer Teil

5.1. Allgemeines

Das freie Thiocyanation besitzt als dreiatomiges, lineares Gebilde der Punktgruppe $C_{\infty v}$ drei Grundschnwingungen; zwei Valenzschwingungen der Rasse Σ und eine Deformations-schwingung der Rasse Π . In Tabelle 5.1 sind diese Grund-schwingungen des SCN^- zusammengestellt.

Typ	Schwingung	SCN^- (L6s)
Σ^+ IR, RA	 $\nu(CN)$	2066
	 $\nu(CS)$	743
Π IR, RA	 $\delta(SCN)$	470

Tab. 5.1. Die Grundschnwingungen des SCN^- - Ions.
(L6sungsspektrum, Angaben in cm^{-1})

F6r koordiniertes Thiocyanat sind die Werte der $\nu(CN)$ - und $\nu(CS)$ - Frequenzen gegen6ber denen des freien Ions in charakteristischer Weise verschoben. F6r $\nu(CN)$ wurde folgende Reihenfolge in Abh6ngigkeit vom Bindungstyp beobachtet: $NCS^- < M-NCS < M-SCN < M-NCS-M'$ [88].

Hinweise auf den Koordinationstyp liefern auch die $\nu(CS)$ -Frequenzlagen. Bei einer Koordination 6ber Schwefel dominiert

die Grenzstruktur $\text{N}\equiv\text{C}-\text{S}$. Dies hat eine Erniedrigung der $\nu(\text{CS})$ - Frequenz (630 bis 730 cm^{-1}) und eine gleichzeitige Erhöhung der $\nu(\text{CN})$ - Frequenz zur Folge [89]. Für Gruppierungen der Art $\text{M} - \text{NCS}$ werden die umgekehrten Effekte erwartet.

Metall - Ligand - Streckschwingungen treten im Bereich von $200 - 400\text{ cm}^{-1}$ auf. Umfangreiche Untersuchungen der FIR - Spektren zahlreicher Thiocyanatokomplexe stammen von FORSTER und GOODGAME [90] und von CLARK und WILLIAMS [91].

Für Verbindungen mit Schwefelkoordination wird $\nu(\text{MS})$ als Bande mittlerer Intensität beobachtet, die zwischen $\nu(\text{MCl})$ und $\nu(\text{MBr})$ der analogen Halogenokomplexe angesiedelt ist. In Verbindungen des Typs $\text{M} - \text{NCS}$ wird dagegen eine intensive Bande $\nu(\text{MN})$ oberhalb des analogen Chlorokomplexes gefunden. Das Kriterium $\nu(\text{MN}) > \nu(\text{MS})$ kann jedoch nicht vorbehaltlos angewendet werden, da immer eine Abhängigkeit der Frequenzlagen von der Koordinationszahl des Zentralatoms besteht. Zahlreiche Beispiele von IR - Untersuchungen verschiedener Thiocyanatoverbindungen sind in [92] zusammengestellt.

Tabelle 5.2 enthält das IR - und Raman - Spektrum des festen $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ [105].

Raman (cm^{-1})	IR (cm^{-1})	Zuordnung
85 w (mbr)		δ (SHgS)
148 w (mbr)		δ (HgSC)
270 vs (sp)		ν (HgS)
	309 m (sh)	ν (HgS)
	313 s (sp)	ν (HgS)
	430 s (sp)	δ (SCN)
461 m (sp)	461 m (sp)	δ (SCN)
721 s (sp)	720 w (sp)	ν (SC)
	863 w (sp)	$2 \times 430 \text{ cm}^{-1}$
	916 w (sp)	$2 \times 461 \text{ cm}^{-1}$
2112vs (sp)	2110 vs (sp)	ν (CN)
	2535 m (sp)	$2110 + 430 \text{ cm}^{-1}$

Tab. 5.2. Raman - und IR - Spektrum des festen $\text{Hg}(\text{SCN})_2$
nach [105].

Verwendete Abkürzungen:

w, schwach; m, mittel; s, stark; br, breit; sp,
scharf; sh, Schulter; v, sehr.

Neben SCN - Gruppierungen sind vorallem kovalente $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten wesentliches strukturelles Merkmal der im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen. Das freie, lineare $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Molekül besitzt zehn Grundschrwingungen folgender Rassen: $2 \Sigma_g^+ + 2 \Sigma_u^+ + 1 \Pi_g + 2 \Pi_u$.

In Tabelle 5.3 sind die verschiedenen Schwingungsbilder sowie das Spektrum des kristallinen $\text{Hg}(\text{CN})_2$ zusammengestellt [93].

Typ		Schwingung		$\text{Hg}(\text{CN})_2$ (kr)
Σ_g^+	RA		$\nu(\text{CN})$	2195
			$\nu_s(\text{HgC}_2)$	413
Σ_u^+	IR		$\nu(\text{CN})$	2194
			$\nu_{as}(\text{HgC}_2)$	442
Π_g	RA		$\delta(\text{HgCN})$	276
Π_u	IR		$\delta(\text{HgCN})$	341
			$\delta(\text{CHgC})$	$\left. \begin{matrix} 105 \\ 85 \end{matrix} \right\}^*$

Tab. 5.3. Die Schwingungen des $\text{Hg}(\text{CN})_2$; Punktgruppe $D_{\infty h}$
IR - und Raman - Spektrum des kristallinen $\text{Hg}(\text{CN})_2$
nach [93].

* Aufspaltung durch Kristallfeldeinflüsse

Freies CN^- zeigt nur eine Absorption $\nu(\text{CN})$, die im Fall einer wässrigen Alkalimetallcyanidlösung bei etwa 2080 cm^{-1} auftritt [1]. Für die über C koordinierte CN - Gruppe wird ein Ansteigen von $\nu(\text{CN})$ nach höheren Wellenzahlen, durch die Stabilisierung der CN - Bindung, beobachtet [94].

Die Bildung CN - verbrückter Komplexe $\text{M} - \text{CN} - \text{M}'$ ist durch eine weitere Erhöhung der Frequenz $\nu(\text{CN})$ gekennzeichnet, die umso grösser ist, je stabiler die Bindung $\text{N} \rightarrow \text{M}'$ ist, da dies ein Ansteigen der CN - Bindungsordnung bedingt [95].

Alle im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Verbindungen stellen hydratisierte Phasen dar. Das freie Wassermolekül gehört zur Punktgruppe C_{2v} und besitzt die Grundschrwingungen $2 \text{ A}_1 + 1 \text{ B}_2$; asymmetrische und symmetrische Streckschwingung bei 3756 bzw. 3657 cm^{-1} sowie eine Deformationsschwingung bei 1595 cm^{-1} . (Wellenzahlen für gasförmiges H_2O nach [96].)

Für im Festkörper enthaltenes Wasser sind zwei Typen denkbar.

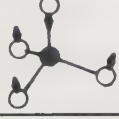
* Zwischen den H_2O - Molekülen und dem Metallzentrum bestehen nur schwache coulombsche Wechselwirkungen, oder H_2O - Moleküle werden durch schwache Wasserstoffbrückenbindungen zu Anionen stabilisiert. In diesem Fall werden nur geringe Verschiebungen der Absorptionsbanden im Vergleich zum gasförmigen H_2O erwartet. Im Allgemeinen absorbiert derartig gebundenes H_2O in den Bereichen $3550 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ (ν_s, ν_{as}) und $1630 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ (δ).

Im niederfrequenten Bereich ($600 - 300 \text{ cm}^{-1}$) treten zusätzlich Librationsschwingungen der H_2O - Moleküle auf [97,98].

** Falls partielle kovalente Bindungen zwischen den O - Atomen des Kristallwassers und einem Metallzentrum vorliegen, treten zusätzlich zu den drei fundamentalen Moden des freien Wassermoleküls weitere Banden im Bereich von $800 - 400 \text{ cm}^{-1}$ auf (ρ_r, ρ_w). Ausserdem werden M - O - Valenzschwingungen beobachtet [97].

5.2. Die Schwingungsspektren der Erdalkalitetrathiocyanato-mercurate(II)

In allen betrachteten Verbindungen liegen verbrückte SCN - Gruppen vor. Die entsprechenden Absorptionsfrequenzen ($\nu(\text{SC})$, $\nu(\text{CN})$) korrespondieren mit dieser Geometrie und entsprechen den in der Literatur beschriebenen Werten [34]. Das Hydratwasser ist in allen Spezies an das Erdalkalimetallkation durch coulombsche Wechselwirkungen koordiniert. Die Spektren werden massgeblich durch die Gerüstschwingungen der HgS_4 - sowie der SCN - Gruppen geprägt. In den Verbindungen $\text{MHg}(\text{SCN})_4 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ mit $M = \text{Mg}$, $n = 2$ und $M = \text{Sr}$, $n = 3$ liegt Hg auf einer zweizähligen Drehachse (Lagesymmetrie C_2), in der Ca - Verbindung ($n = 3$) dagegen auf der allgemeinen Punktlage (Lagesymmetrie C_1). Die SCN - Gruppen besetzen in allen Verbindungen Punktlagen der Lagesymmetrie C_1 . Die aufgrund der Symmetrieeerniedrigung dieser Baugruppen auftretenden Aufhebungen von Entartungen sollen im Folgenden kurz diskutiert werden [93].

Schwingungsbild	Schwingung, Aktivität	
	ν_s	A_1 RA
	δ_s	E RA
	ν_{as}	F_2 IR, RA
	δ_{as}	

Tab. 5.4. Schwingungen der freien HgS_4 - Einheit (T_d) [93].

In Tabelle 5.5 sind die Korrelationen der Schwingungen der freien Baugruppe HgS_4 mit den Symmetrierassen der jeweiligen Lagegruppen C_2 und C_1 dargestellt.

freie Baugruppe			HgS_4		HgS_4
T_d			C_2		C_1
ν_s	A_1	————	A	————	A
ν_s	E	————	2A	————	2A
δ_{as}	F_2	————	2 (A+2B)	————	2x3A

Tab. 5.5. Korrelationsdiagramme für die Baugruppe HgS_4
mit T_d - Symmetrie und den Lagegruppen C_2 und C_1 .

Eine Zuordnung der beobachteten Frequenzen zu den einzelnen Schwingungstypen kann nicht angegeben werden. Ausserdem weist die Anzahl der Banden darauf hin, daß die Abweichungen der HgS_4 - Gruppen von der exakten Tetraedergestalt nur gering sind und damit die gezeigten Aufspaltungen bei der gegebenen Auflösung kaum beobachtbar sind.

Für die SCN - Gruppen sind die Abweichungen von der Linearität in den Komplexen geringfügig, sodaß die Aufspaltung von $\delta(\text{SCN})$ kaum zu beobachten ist. (E_1 — 2 A).

5.2.1. $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Tabelle 5.6 enthält die Schwingungen von $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Zuordnungen, die durch Vergleich mit den in der Literatur angegebenen Werten vorgenommen wurden [34].

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3605m(br) 3450m(br)		ν (OH)
2140s(sp)	2153s(sp) 2134s(sp)	ν (CN)
1614m(sp)		δ (HOH)
753m(sp) 748sh	754m(sp) 749sh	ν (CS)
470w(sp) 468sh	478vw	δ (SCN)
450w(sp)		
	247s 211m(sp)	ν (HgS)
	184m(sp) 168sh	δ (HgSC)
	123m(sp) 103m(sp)	
	81m(sp)	δ (SHgS)

Tab. 5.6. Schwingungsspektrum von $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ mit Zuordnung.

Verwendete Abkürzungen; vgl. Tab. 5.2.

5.2.2. $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

IR (cm ⁻¹)		Raman (cm ⁻¹)		Zuordnung
3400m(vbr)				ν (OH)
2128m(sp)	2080m(sp)	2147m(sp)	2137s(sp)	ν (CN)
		2125m(sp)	2103w(sp)	
1600s(sp)	1585sh			δ (HOH)
745m(sp)	728w(sp)	745w(sp)	732w(sp)	ν (CS)
718sh				δ (SCN)
470sh	464m(sp)			
	450sh			
		234m(sp)		ν (HgS)
		161sh	156m(sp)	δ (HgSC)
		115sh		δ (SHgS)
		91sh		

Tab. 5.7. Schwingungsspektrum des $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$.

5.2.3. $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

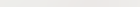
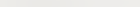
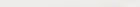
IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})		Zuordnung
3580m(br) 3495m(br)			ν (OH)
2130m(sp) 2110m(sp)	2155m(sp) 2130s(sp)		ν (CN)
2068s(sp)	2121s(sp)		
1615sh 1605s(sp)			δ (HOH)
724m(sp) 721sh	732w(sp) 730w(sp)		ν (CS)
465m(br)	471vw(sp) 453vw(sp)		δ (SCN)
	441vw(sp)		
	241m(sp)		ν (HgS)
	149m(br) 132m(br)		δ (HgSC)
	97w(sp) 82m(sp)		δ (SHgS)

Tab. 5.8. Schwingungen des $\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit
Zuordnungen.

5.3. Die Schwingungsspektren der Erdalkalidicyano- thiocyanatomercurate(II)

Neben SCN - Gruppen liegen in dieser Verbindungsklasse $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten vor, die die Schwingungsspektren der einzelnen Vertreter in besonderem Maße prägen. Die SCN - Gruppen sind nur durch schwache van der Waalssche Wechselwirkungen über S an Hg koordiniert.

Im $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ besitzen die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten und die beiden SCN - Gruppierungen die Lagesymmetrie m. Dagegen liegen im Sr - Komplex lineare SCN - Gruppen, bedingt durch die Lagesymmetrie mm, vor. Die $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheit ist inversionssymmetrisch (Hg in $\bar{1}$). Daher ergeben sich folgende Korrelationen für die Gerüstschwingungen der freien Baugruppen mit den vorliegenden Symmetrierassen der jeweiligen Lagesymmetrien.

freies SCN			SCN		SCN
	$C_{\infty v}$		mm2 - C_{2v}		m - C_s
$\nu(\text{CN})$	Σ^+		A_1		A'
$\nu(\text{SC})$	Σ^+		A_1		A'
			B_1		A'
$\delta(\text{SCN})$	Π		B_2		A''

Tab. 5.9. Korrelationen der freien Baugruppe SCN mit den Lagegruppen mm2 und m.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ $\bar{1} - C_i$	freies $\text{Hg}(\text{CN})_2$ $D_{\infty h}$	$\text{Hg}(\text{CN})_2$ $m - C_s$
A_g	$\nu(\text{CN}) \quad \nu_s(\text{HgC}_2)$	
A_g —————	Σ_g^+	————— A'
	$\nu(\text{CN}) \quad \nu_{as}(\text{HgC}_2)$	
A_u —————	Σ_u^+	————— A'
	$\delta(\text{HgCN})$	
$2A_g$ —————	Π_g	
	$\delta(\text{HgCN}) \quad \delta(\text{CHgC})$	
$2A_u$ —————	Π_u	————— $2A''$

Tab. 5.10. Korrelationen der Schwingungen der freien Baugruppe $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit den Symmetrierassen der Lagegruppen C_i und C_s .

5.3.1. $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})		Zuordnung
3420m(br)			$\nu(\text{OH})$
2230w(sp) 2200w(sp)	2225m(sp)	2200s(sp)	$\nu(\text{CN})$ [CN]
2150s(sp) 2170s(sp)	2145s(sp)	2115m(sp)	$\nu(\text{CN})$ [SCN]
1650sh 1625m(sp)			$\delta(\text{HOH})$
770w(sp)	778w(sp)	743w(sp)	$\nu(\text{CS})$
462m(sp)			$\delta(\text{SCN})$
434w(sp)	413w(sp)		$\nu(\text{HgC})$
	342w(sp)		$\delta(\text{HgCN})$
	294sh	285w(sp)	$\delta(\text{HgCN})$
	137w(sp)	119w(sp)	$\delta(\text{HgSC})$
	95sh		$\delta(\text{CHgC})$
	85s(sp)		$\delta(\text{SHgS})$

Tab. 5.11. Schwingungsspektrum des $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

5.3.2. $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3450m (br)		$\nu(\text{OH})$
2200w (sp)	2198s (sp)	$\nu(\text{CN}) [\text{CN}]$
2130m (sp) 2100m (sp)	2136s (sp) 2123m (sp) 2108m (sp)	$\nu(\text{CN}) [\text{SCN}]$
1635sh 1620m (sp)		$\delta(\text{HOH})$
725vw(sp)	739m (sp)	$\nu(\text{CS})$
461vw(sp)	452vw(sp)	$\delta(\text{SCN})$
440m (br)	421vw(sp) 409vw(sp)	$\nu(\text{HgC})$
318vw(sp)	346vw(sp) 334vw(sp)	$\delta(\text{HgCN})$
	299w (sp) 278w (sp)	$\delta(\text{HgCN})$
	133w (sp)	$\delta(\text{HgSC})$
	98m (sp)	$\delta(\text{CHgC})$

Tab. 5.12. Die Schwingungen von $\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
mit Zuordnung.

5.3.3. $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})	Zuordnung
3450m (vbr)		$\nu(\text{OH})$
2195w (sp)	2194s (sp)	$\nu(\text{CN})$ [CN]
2120s (sp) 2105sh 2070sh	2130s (sp)	$\nu(\text{CN})$ [SCN]
1650sh 1618m (sp)		$\delta(\text{HOH})$
722vw(sp) 700m (br)	758m (sp) 730m (sp)	$\nu(\text{CS})$
468w (sp)	467vw(sp)	$\delta(\text{SCN})$
440m (br)	439vw(sp) 411w (sp)	$\nu(\text{HgC})$
325m (br)	330w (sp) 289w (sp)	$\delta(\text{HgCN})$
	120m (br)	$\delta(\text{HgSC})$
	78m(sp)	$\delta(\text{SHgS})$

Tab. 5.13. Das Schwingungsspektrum des $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

5.3.4. $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

IR (cm^{-1})		Raman (cm^{-1})		Zuordnung
3580sh	3400m(br)			$\nu(\text{OH})$
2190w (sp)		2193s (sp)		$\nu(\text{CN})$ [CN]
2128s (sp) 2110sh		2127s (sp) 2115w (sp)		$\nu(\text{CN})$ [SCN]
2080sh				
1645sh	1617m (sp)			$\delta(\text{HOH})$
743vw(sp) 725w (sp)		752w (sp) 731w (sp)		$\nu(\text{CS})$
462m (sp)		466vw(sp) 443vw(sp)		$\delta(\text{SCN})$
445m (sp) 425m (sp)		407m (sp)		$\nu(\text{HgC})$
325m (sp)		332w (sp) 285m (sp)		$\delta(\text{HgCN})$
		117s (sp)		$\delta(\text{HgSC})$
		89m (sp)		$\delta(\text{SHgS})$

Tab. 5.14. Das Schwingungsspektrum des $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

6. Experimenteller Teil

6.1. Ausgangsverbindungen

Soweit erhältlich, wurden p. a. Substanzen der Fa. E. Merck, Darmstadt, verwendet.

Eine wässrige Lösung von $\text{Sr}(\text{NCS})_2$ wurde durch stöchiometrische Umsetzung von $\text{Ba}(\text{NCS})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit H_2SO_4 und anschliessender Neutralisation mit SrCO_3 erhalten. Ausgefallenes BaSO_4 wurde abzentrifugiert und die erhaltene klare Lösung für weitere Umsetzungen verwendet.

6.2. Tetrathiocyanatomercurate(II)

6.2.1. Darstellung

Alle beschriebenen Verbindungen sind nach demselben Schema zugänglich. Je 0,01 Mol des entsprechenden Erdalkalithiocyanats werden klar in 100 ml eines Ethanol - Wasser - Gemisches (1:1) bei ca 80°C gelöst. Zu dieser Lösung gibt man portionsweise 0,01 Mol festes $\text{Hg}(\text{SCN})_2$. Nach ca. 20 min. lässt man auf ungefähr 50°C abkühlen und filtriert. Nach vollständiger Verdunstung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur wird die zurückbleibende ölige Flüssigkeit im Exsikkator über CaCl_2 zur Kristallisation gebracht.

Da $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ nur durch Komplexbildung gelöst wird, sind Verunreinigungen der Produkte durch nicht umgesetztes Quecksilber-rhodanid praktisch auszuschliessen.

Im System $\text{Ca}(\text{NCS})_2 - \text{Hg}(\text{SCN})_2 - \text{H}_2\text{O}$ kristallisieren nebeneinander die Hydratisomeren $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Trennung in beide Komponenten konnte nur auf mechanischem Weg unter dem Mikroskop vorgenommen werden, ist aber durch das frühere Auskristallisieren des Dihydrats relativ leicht möglich.

6.2.2. Analysenwerte

	M	Hg	C	N	H	H ₂ O
MgHg(SCN) ₄ * 2 H ₂ O						
ber. %	4,92	40,66	9,73	11,35	0,81	7,30
gef. %	4,9	40,3	9,7	11,3	0,8	7,3
CaHg(SCN) ₄ * 2 H ₂ O						
ber. %	7,88	39,40	9,43	11,00	0,79	7,07
gef. %	7,7	39,3	9,6	11,1	0,85	7,2
CaHg(SCN) ₄ * 3 H ₂ O						
ber. %	7,61	38,06	9,11	10,62	1,14	10,24
gef. %	7,5	38,0	9,0	10,6	1,1	10,2
SrHg(SCN) ₄ * 3 H ₂ O						
ber. %	15,25	34,91	8,35	9,75	1,04	9,40
gef. %	15,0	34,7	8,2	9,7	1,0	9,2

Tab. 6.1. Analysenwerte der Verbindungen $MHg(SCN)_4 \cdot n H_2O$;
(M = Mg, Ca; n = 2; M = Ca, Sr; n = 3).

6.2.3. Thermogravimetrische Untersuchungen a)

Verbindung	$T_w/^\circ\text{C}$	g/%	Mol H_2O	$T_d/^\circ\text{C}$
$\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	152	7,3	2	400
$\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	150	7,2	2	400
$\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	53,3	3,4	1	187
	128	6,8	2	
$\text{SrHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	64,2	3,07	1	298
	97,6	6,14	2	

Tab. 6.2. Der thermische Abbau des Hydratwassers in der Reihe der Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II).

a) T_w - gemessen bezüglich Umkehrpunkt der DTG - Kurve

T_d - Temperatur, bei der die Zersetzung der Substanz beginnt. Die TG - Kurve zeigt in allen Fällen in diesem Bereich eine Unstetigkeit.

6.3. Dicyanothiocyanaomercurate(II)

6.3.1. Darstellung der Erdalkalidicyanothiocyanaomercurate(II)

Wie bereits für die Tetrathiocyanaomercurate(II), so kann auch für die Darstellung der Dicyanothiocyanaomercurate(II) ein gemeinsamer Weg beschritten werden.

In etwa 100 ml eines siedenden Ethanol - Wasser - Gemisches (1:1) löst man 0,01 Mol des entsprechenden Erdalkalithiocyanats. (Für die Darstellung der Sr - Verbindung verwendet man die bei der Präparation des $\text{Sr}(\text{NCS})_2$ anfallende Lösung). Zu der klar siedenden Lösung gibt man portionsweise 0,02 Mol festes $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Man lässt auf ca. 80°C abkühlen und filtriert. Durch isothermes Verdunsten bei ca. 20°C sind sämtliche Verbindungen kristallin erhältlich.

Zur Züchtung von $\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ - Einkristallen konnte auch ein von FROHRING [80] beschriebenes Kristallzuchtungsgefäß erfolgreich verwendet werden.

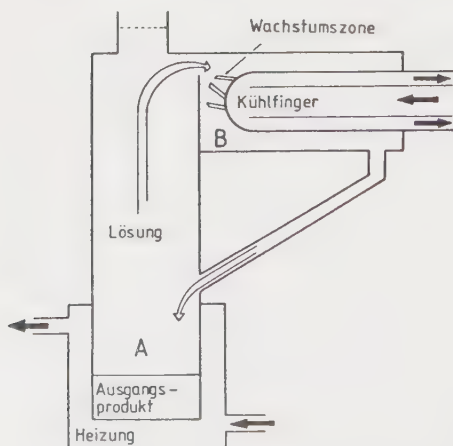


Abb. 6.1. Kristallisationsgefäß zur Züchtung von Einkristallen bei kontrollierter Wachstumsrate [80].

6.3.2. Analysenwerte

	M	Hg	C	N	H	H ₂ O
Mg[Hg(CN) ₂ SCN] ₂ * 4 H ₂ O						
ber. %	3,39	55,89	10,03	11,70	1,11	10,03
gef. %	3,4	55,3	10,1	11,4	1,0	10,0
Ca[Hg(CN) ₂ SCN] ₂ * 4 H ₂ O						
ber. %	5,47	54,69	9,81	11,45	1,09	9,81
gef. %	5,4	54,0	9,9	11,0	1,0	9,8
Sr[Hg(CN) ₂ SCN] ₂ * 4 H ₂ O						
ber. %	11,21	51,36	9,22	10,75	1,02	9,22
gef. %	11,0	51,0	9,3	10,3	1,0	7,07
Ba[Hg(CN) ₂ SCN] ₂ * 4 H ₂ O						
ber. %	16,53	48,29	8,67	10,11	0,96	8,67
gef. %	17,0	50,1	8,9	10,2	0,93	6,45

Tab. 6.3. Die Analysenwerte der Verbindungsreihe

M[Hg(CN)₂SCN]₂ * 4 H₂O mit M = Mg, Ca, Sr, Ba.

6.3.3. Thermogravimetrische Untersuchungen

Verbindung	$T_w/^\circ\text{C}$	g/%	Mol H_2O	$T_d/^\circ\text{C}$
$\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	161,0	10,0	4	255,0
$\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	68,4	4,9	2	263,5
	144,4	4,9	2	
$\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	65,9	1,35	3	230,5
	139,3	1,68		
	222,9	4,04		
$\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$	55,6	2,51	3	258,0
	152,5	3,94		

Tab. 6.4. Das thermische Verhalten der Verbindungen
 $\text{M}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$.
 Zur Erläuterung der Tabelle vgl. Tab. 6.2.

6.4. Analysenmethoden

- Hg - Fällung als HgS und gravimetrische Bestimmung oder mittels Atomabsorptionsspektroskopie mit einem AAS - Spektrometer AAS - MM 400 der Fa. Perkin - Elmer a)
- Ba - Gravimetrisch als BaSO₄
- Sr - Gravimetrisch als SrSO₄ unter Zusatz von Ethanol
- Ca, Mg - Titrimetrisch mit 0,1 N EDTA - Lösung und Indikator - Puffer - Tabletten der Fa. E. Merck als Indikator
- C, H, N - Bestimmung nach den Methoden der Mikroanalyse b)
- H₂O - Thermogravimetrische Bestimmung c)
-

- a) Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn Dipl. Chem. M. Djavadi und Herrn B. O'Brien.
- b) Für die Anfertigung der Analysen danke ich Herr L. Bzirsky.
- c) Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn F. Sauermann

6.5. Dichtebestimmungen

Die Dichte der kristallinen Verbindungen wurde mit jeweils etwa 250 mg Substanz in einem Pyknometer von 5 ml Inhalt bestimmt. Als flüssige Phase diente n - Heptan. Um Verfälschungen durch anhaftende oder eingeschlossene Luftblasen zu verringern, wurden die Substanzen in das bereits halb gefüllte Pyknometer eingebracht und anschliessend das n - Heptan im Ultraschallbad entgast. Die Dichte berechnet sich nach folgender Gleichung:

$$d_{Kr} = d_{fl} \cdot m_{Kr} / (m_{Kr} + m_1 - m_2)$$

d_{Kr} = Dichte der kristallinen Verbindung

d_{fl} = Dichte des n - Heptans ($0,6836 \text{ g.cm}^{-3}$ bei 20°C)

m_{Kr} = Masse der Kristalle

m_1 = Masse des Pyknometers + n - Heptan

m_2 = Masse des Pyknometers + n - Heptan + Kristalle

6.6. Thermoanalytische Untersuchungen

Die Untersuchungen des thermischen Verhaltens der Verbindungen wurden mit einem Simultan - Thermo - Analyzer, Modell 429 der Fa. Netzsch durchgeführt.

Von der zu untersuchenden Verbindung wurden etwa 30 mg im offenen Gefäß linear von 20 °C bis 400 °C unter N₂ - Atmosphäre erhitzt. (2 °C/min)

Als Referenzsubstanz diente Al₂O₃, zur Eichung wurde CaC₂O₄ * H₂O verwendet.

Synchron wurden die Kurven für TG, DTA, DTG und T aufgezeichnet. Die Temperaturmessungen beziehen sich auf die entsprechenden Wendepunkte in den DTG - Kurven.

6.7. Schwingungsspektren

Die Proben wurden als KBr - Presslinge vermessen.

Die IR - Spektren wurden im Bereich von 4000 bis 200 cm⁻¹ mit einem Doppelstrahl - Gitterspektrometer 621 der Fa. Perkin - Elmer aufgenommen a).

Die FIR - Spektren wurden mit einem Fourier - Spektrometer FIR 30 der Fa. Polytec erstellt a).

a) Für die Aufnahme der Spektren danke ich Herrn B. O'Brien.

Die Aufnahme der RAMAN - Spektren erfolgte am Raman - Spektrometer 82 der Fa. Cary, das mit einem Krypton - Laser der Fa. Spectra Physics, Modell 165, betrieben wurde ^{a)}.

6.8. Röntgenographische Untersuchungen

6.8.1. Pulveraufnahmen ^{b)}

Alle dargestellten Substanzen wurden durch Pulveraufnahmen charakterisiert. Die Pulveraufnahmen wurden nach der Guinier - Technik mit Cu K α - Strahlung und Ni - Filter erstellt.

Dazu standen eine Guinier - de - Wolff II - Kamera der Fa. Nonius und eine Kamera des Guinier - Systems 600 der Fa. Huber zur Verfügung. Für Pulveraufnahmen der stark hygroskopischen Erdalkalitetrathiocyanatomercurate(II) wurde eine modifizierte Guinier - Kamera verwendet, wobei die Proben in Glaskapillaren abgefüllt wurden. Als innerer Standard diente Si.

Die Reflexintensitäten wurden mit einem Registrierphotometer der Fa. Siemens bestimmt.

a) Für die Anfertigung der Raman - Spektren danke ich Herrn Dipl. Chem. W. Kress.

b) Für die Anfertigung zahlreicher Guinieraufnahmen danke ich Herrn H. Ludwig.

6.8.2. Einkristallaufnahmen

Die Einkristallaufnahmen wurden mit Weissenberg - Kameras der Firmen Nonius und Stoe (Cu K_{α} - Strahlung, Ni - Filter) sowie mit Präzession - Kameras der Fa. Stoe (Mo K_{α} - Strahlung, Zr - Filter) angefertigt.

6.8.3. Diffraktometermessungen a)

Die Reflexintensitäten für einen dreidimensionalen Datensatz wurden an einem automatischen Vierkreisdiffraktometer PW 1100 der Fa. Philips gemessen. Einzelheiten zu den Messungen sind in den Abschnitten 4.1.2 und 4.2.2 zusammengestellt.

6.9. Durchführung der Berechnungen

Für die Berechnungen stand am Rechenzentrum der Universität Erlangen - Nürnberg ein Dreifachprozessor TR 440 der Fa. Computergesellschaft Konstanz zur Verfügung. Die Zeichnungen wurden an einem Plotter Typ 122 der Fa. Benson erstellt.

a) Für die Durchführung der Messungen danke ich Herrn Dr. G. Liehr.

Verwendete Programme a)

- a) Programm POWDER zur Auswertung von Pulveraufnahmen [102]
- b) Programm LAZY PULVERIX zur Berechnung von Pulveraufnahmen [61]
- c) Programm INTAPE zur Hardware - Umcodierung der auf Magnetband geschriebenen Diffraktometerdaten [103]
- d) Programm LSTREIF (LPCTAPE) zur Korrektur der Diffraktometerdaten [55]
- e) Programm SHELX - 76 zur Strukturbestimmung [56]
- f) Programm MULTAN - 80 zur Strukturbestimmung [76]
- g) Programm ORTEP zur graphischen Darstellung von Kristallstrukturen [64]
- h) Programm DISTANG zur Berechnung von Abständen und Winkeln [104]

-
- a) Für die Überlassung der Programme danke ich den genannten Autoren.

Den Herrn des Rechenzentrums danke ich für die zur Verfügung gestellte Rechenzeit.

Die genannten Programme wurden von Herrn Dr. W. Kehr und Herrn Dipl. Chem. J. Schubert an der Rechenanlage TR 440 installiert.

7. Tabellen der Guinieraufnahmen

In den nachfolgenden Tabellen werden die Abkürzungen

verwendet: w - schwach

m - mittel

s - stark

v - sehr

I_0 - geschätzte Intensität

Die angegebenen d - Werte verstehen sich in Å.

MgHg(SCN) ₄ * 2 H ₂ O						CaHg(SCN) ₄ * 3 H ₂ O						SrHg(SCN) ₄ * 3 H ₂ O					
h	k	l	d _O	d _C	I _O	h	k	l	d _O	d _C	I _O	h	k	l	d _O	d _C	I _O
0	0	2	9,324	9,323	s	0	2	0	11,397	11,391	s	2	0	0	9,739	9,741	m
2	0	0	6,669	6,661	s	1	0	0	9,451	9,450	s	0	1	0	8,145	8,152	m
2	0	-2	5,513	5,531	s	1	1	0	8,722	8,728	vs	2	1	0	6,249	6,252	vs
2	0	2	5,322	5,314	s	1	2	0	7,282	7,273	s	4	0	0	4,869	4,871	m
1	1	0	4,929	4,924	s	0	1	1	6,323	6,316	m	0	0	2	4,501	4,497	w
0	0	4	4,661	4,661	m	0	4	0	5,700	5,695	m	1	0	2	4,382	4,381	w
1	1	-2	4,385	4,382	s	0	2	1		5,694		2	0	2	4,083	4,083	w
1	1	2	4,328	4,326	s	1	1	1	5,109	5,110	s	0	2	0		4,076	
2	0	-4	3,900	3,900	m	1	2	-1	5,003	5,000	s	0	1	2	3,935	3,937	vw
1	1	-3		3,889		0	3	1	4,975	4,970	s	1	1	2	3,862	3,859	s
2	0	4	3,740	3,745	vw	1	4	0	4,885	4,878	vw	3	0	2	3,696	3,697	vw
1	1	-4	3,413	3,412	m	1	2	1	4,767	4,763	vw	2	1	2	3,650	3,650	vw
3	1	0	3,401	3,403	vw	2	1	0	4,631	4,626	m	3	1	2	3,366	3,367	m
1	1	4	3,361	3,359	w	1	3	1	4,317	4,315	m	4	0	2	3,301	3,304	m
4	0	0	3,333	3,330	w	0	4	1	4,304	4,305	m	6	0	0	3,246	3,247	vw
3	1	1		3,329		1	5	0	4,106	4,104	m	4	2	0	3,123	3,126	w
3	1	-2	3,234	3,231	m	2	3	0	4,014	4,012	w	4	1	2	3,060	3,062	vw
3	1	2	3,166	3,164	s	1	4	-1	3,980	3,981	w	6	1	0	3,015	3,017	m
0	0	6	3,110	3,108	w	0	6	0	3,801	3,796	m	1	2	2	2,985	2,984	m
4	0	2	3,098	3,095	s	0	5	1	3,743	3,744	m	5	0	2	2,947	2,945	w
usw.						usw.						usw.					

Tab. 7.1. d - Wert - Tabellen der Erdalkalitetrathiocyanato-mercurate(II).

h	k	l	$\sin^2 \vartheta_o \cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_c \cdot 10^3$	d_o	I_o
0	0	2	6,67	6,71	9,437	s
2	0	0	13,15	13,36	6,724	s
2	0	-2	19,31	19,38	5,547	s
2	0	2	20,49	20,75	5,385	s
1	1	0	24,09	24,47	4,967	s
0	0	4	27,13	26,84	4,680	m
1	1	-2	30,48	30,83	4,416	s
1	1	2	31,02	31,52	4,377	s
2	0	-4	39,05	38,83	3,901	m
1	1	-3				
2	0	4	41,94	41,57	3,764	vw
1	1	-4	50,78	50,62	3,421	m
3	1	0	52,00	51,99	3,381	w
1	1	4				
4	0	0	52,95	53,43	3,350	w
3	1	-2	56,52	56,87	3,243	m
3	1	2	58,69	58,92	3,182	s
0	0	6	59,73	60,39	3,154	w
4	0	2	61,43	61,51	3,110	s
usw.						

Tab. 7.2. Auswertung der Guinieraufnahme von

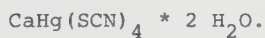




Abb. 7.1 und 7.2. Photometrierte Guinier - Aufnahme von $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und berechnetes Pulverdiagramm von $\text{MgHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Mg[Hg(CN) ₂ SCN] ₂ * 4 H ₂ O						Sr[Hg(CN) ₂ SCN] ₂ * 4 H ₂ O					
h	k	l	d _O	d _C	I _O	h	k	l	d _O	d _C	I _O
1	0	1	9,919	9,916	s	0	0	1	10,922	10,904	s
2	0	1	8,061	8,051	w	1	0	1	7,000	7,028	w
2	1	0	5,682	5,676	vw	0	1	1	6,717	6,732	w
0	1	1	5,554	5,549	vw	1	1	0	6,254	6,263	w
0	0	2	5,452	5,450	w	0	0	2	5,460	5,452	s
1	1	1	5,416	5,405	w	1	1	1	5,410	5,431	w
1	0	2	5,313	5,313	m	1	0	2	4,681	4,689	w
4	0	1	5,241	5,237	vw	2	0	0	4,596	4,596	m
2	1	1	5,040	5,032	w	0	2	0	4,276	4,279	m
3	1	1	4,552	4,553	m	2	0	1	4,227	4,235	s
4	1	0	4,385	4,381	s	0	2	1	3,980	3,983	s
5	0	1	4,379	4,375	w	2	1	1	3,792	3,795	w
2	1	2	3,932	3,930	w	0	0	3	3,624	3,635	m
6	0	1	3,751	3,739	w	2	0	2	3,512	3,514	m
3	1	2	3,691	3,689	w	0	2	2	3,357	3,366	w
5	1	1	3,626	3,620	m	2	1	2	3,240	3,250	w
1	0	3	3,594	3,592	vw	1	2	2	3,150	3,161	w
2	0	3	3,480	3,476	w	2	2	0	3,118	3,131	s
4	1	2	3,414	3,415	s	2	2	1	2,999	3,010	s
6	1	0	3,389	3,387	m	2	0	3	2,845	2,851	m
usw.						usw.					

Tab. 7.3. d - Wert - Tabellen der Verbindungen

M[Hg(CN)₂SCN]₂ * 4 H₂O mit M = Mg und Sr.

h	k	l	$\sin^2 \vartheta_o \cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_c \cdot 10^3$	d_o	I_o
1	1	1	20,04	20,04	5,446	s
1	2	0	30,01	30,24	4,450	s
1	2	1	32,08	32,07	4,304	s
0	0	6	45,51	45,50	3,614	m
1	1	5	52,62	52,61	3,361	m
1	2	4	52,70	52,70	3,358	m
2	0	0	56,81	56,81	3,234	s
1	0	6	63,05	63,06	3,070	s
2	0	2	64,12	64,10	3,044	w
0	4	0	64,16	64,16	3,043	w
1	2	5	64,64	64,64	3,032	w
0	4	2	69,24	69,21	2,930	s
1	3	4	72,75	72,75	2,858	s
2	2	1	75,23	75,23	2,811	vw
1	2	6	79,11	79,10	2,741	m
0	0	8	80,87	80,88	2,711	vw
0	4	4	84,40	84,38	2,654	m
2	2	3	87,59	87,58	2,605	m
usw.						

Tab. 7.4. Auswertung der Guinieraufnahme von



h	k	l	$\sin^2 \vartheta_o \cdot 10^3$	$\sin^2 \vartheta_c \cdot 10^3$	d_o	I_o
0	0	1	4,89	4,90	11,021	s
1	0	1	11,86	11,86	7,080	w
0	1	1	12,80	12,81	6,813	w
1	1	0	14,86	14,87	6,325	w
0	0	2	19,58	19,59	5,510	s
1	1	1	19,75	19,77	5,485	w
1	0	2	26,54	26,55	4,732	w
2	0	0	27,84	27,84	4,620	m
0	2	0	31,64	31,64	4,334	m
2	0	1	32,73	32,74	4,261	s
0	2	1	36,52	36,54	4,034	s
2	1	1	40,65	40,65	3,824	w
0	0	3	44,06	44,07	3,673	m
2	0	2	47,40	47,43	3,541	m
0	2	2	51,22	51,23	3,406	w
2	1	2	55,34	55,34	3,277	w
1	2	2	58,20	58,19	3,195	w
2	2	0	59,49	59,48	3,161	s
2	2	1	64,35	64,38	3,039	s
2	0	3	71,91	71,91	2,875	m
usw.						

Tab. 7.5. Auswertung der Guinieraufnahme von



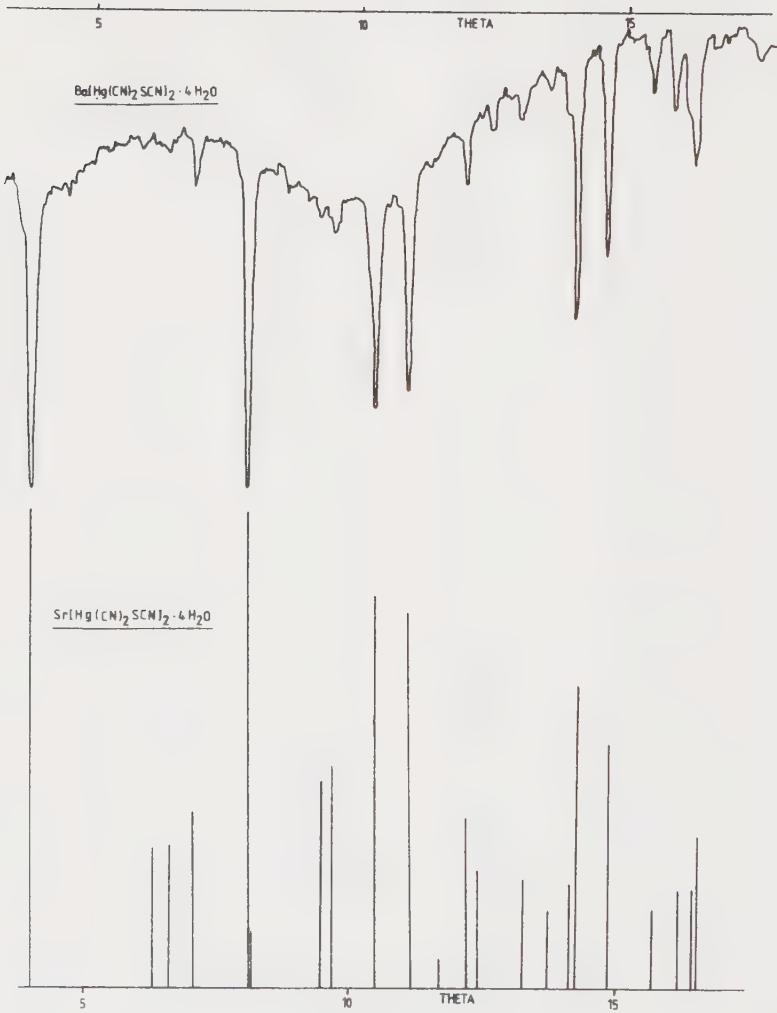


Abb. 7.3 und 7.4. Photometrierte Guinieraufnahme von $\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und berechnetes Pulverdiagramm von $\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

8. Zusammenfassung

Durch Umsetzung von Erdalkalithiocyanaten mit $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ in wässriger Lösung konnten vier Verbindungen der Zusammensetzung $\text{MHg}(\text{SCN})_4 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$; $n = 2$; $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$; $n = 3$) dargestellt und analytisch, spektrometrisch und röntgenographisch charakterisiert werden.

In den Strukturen der Tetrathiocyanatomercurate(II) liegt Quecksilber tetraedrisch, durch vier S - Atome der SCN - Gruppen koordiniert, vor. Da die Thiocyanationen über N mit dem Gegenion assoziiert sind, entsteht ein netzartiger Aufbau der Spezies.

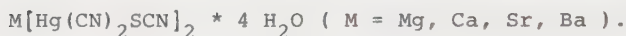
In den isotypen Verbindungen $\text{MHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}$) bilden die endständigen N - Atome des SCN - Ions eine nahezu planar - quadratische Anordnung um das Erdalkaliumion. Durch Kristallwasser in axialen Positionen wird diese Baueinheit zum Oktaeder aufgeweitet. Ein analoger Aufbau ist im $\text{NiHg}(\text{SCN})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verwirklicht [49].

In den beiden Komplexen $\text{MHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) sind die Stickstoffatome verzerrt tetraedrisch um das Gegenmetallion angeordnet. Eine derartige Konstitution aus allseitig eckenverknüpften Tetraedern wird auch im $\text{CoHg}(\text{SCN})_4$ gefunden [21]. Zur koordinativen Absättigung der Erdalkaliumionen wird zusätzlich Kristallwasser eingelagert. Im $\text{CaHg}(\text{SCN})_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entstehen durch Verknüpfung über zwei Sauerstoffatome Dimere

aus bicapped trigonalen Prismen der Art $[\text{CaN}_4\text{O}_2\text{O}_{2/2}]_2$.

In der Sr - Verbindung werden Ketten von tricapped trigonalen Prismen $^1[\text{SrN}_4\text{OO}_{4/2}]$ ausgebildet. Dazu ist eine Vernetzung einzelner Bauelemente über vier Sauerstoffatome notwendig.

In den Systemen $\text{M}(\text{NCS})_2 - \text{Hg}(\text{CN})_2 - \text{H}_2\text{O}$ wurden insgesamt vier Verbindungen der formal gleichen Zusammensetzung dargestellt:



Mit Ausnahme des Mg - Komplexes kristallisieren alle Produkte als Zwillinge, was die Strukturanalysen erheblich komplizierte.

In diesen Spezies liegen kovalente $\text{Hg}(\text{CN})_2$ - Einheiten vor, die durch vier Schwefelatome der SCN - Gruppen zu gestauchten $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{S}_4$ - Oktaedern ergänzt werden. Die Oktaeder sind untereinander über vier Kanten zu Schichten der Bauformel

$^2[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{S}_{4/4}]$ verknüpft. Die Erdalkalitionen sind zwischen den Schichten eingelagert. Über die Umgebung des Ca - Ions kann keine genaue Aussage gemacht werden, da eine Lokalisierung der leichten Atome (O, N, C) nicht möglich war.

Als Koordinationspolyeder für Sr (die Sr - und Ba - Verbindungen sind isotyp) ergibt sich ein tricapped trigonales Prisma der Zusammensetzung $\text{Sr}(\text{NC})_4(\text{OH}_2)_4(\text{NCS})$. Ein verwandter Aufbau liegt dem $\text{KHg}(\text{CN})_2\text{I}$ zugrunde [52].

Eine grundsätzlich andere Konstitution ist im

$\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ verwirklicht. Die kleinen Mg - Kationen verhindern die Ausbildung einer Schichtstruktur. Statt dessen wird eine Raumnetzstruktur, aufgebaut aus drei Koordinationspolyedern, gefunden: $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{SCN})_4$, $\text{Hg}(\text{CN})_2(\text{OH}_2)_2(\text{SCN})_3$

und $\text{Mg}(\text{OH}_2)_4(\text{NCS})(\text{NC})$. Bemerkenswert ist hier das Auftreten der 2 + 5 - Koordination für Quecksilber unter Beteiligung von Hydratwasser.

Begleitend zu den Röntgenstrukturuntersuchungen wurden von allen Verbindungen Schwingungsspektren (IR, Raman) aufgenommen und interpretiert.

Die folgende Tabelle gibt die im Rahmen dieser Arbeit charakterisierten Verbindungen wieder.

Verbindung	a	b	c	β	RG	Z
$\text{MgHg}(\text{SCN})_4 * 2 \text{H}_2\text{O}$	13,35	5,32	18,67	92,3	C 2/c	4
$\text{CaHg}(\text{SCN})_4 * 2 \text{H}_2\text{O}$	13,35	5,30	18,83	92,1	C 2/c	4
$\text{CaHg}(\text{SCN})_4 * 3 \text{H}_2\text{O}$	9,47	22,78	6,59	93,6	P 2 ₁ /c	4
$\text{SrHg}(\text{SCN})_4 * 3 \text{H}_2\text{O}$	19,48	8,15	8,99		P cca	4
$\text{Mg}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 * 4 \text{H}_2\text{O}$	24,05	6,42	10,87		P nma	4
$\text{Ca}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 * 4 \text{H}_2\text{O}$	6,48	12,17	21,73	93,8	P 2 ₁ /c	4
$\text{Sr}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 * 4 \text{H}_2\text{O}$	9,20	8,56	10,90		P mmn	2
$\text{Ba}[\text{Hg}(\text{CN})_2\text{SCN}]_2 * 4 \text{H}_2\text{O}$	9,24	8,67	11,02		P mmn	2

Tab. 8.1. Röntgenographisch untersuchte Verbindungen.
(Gitterkonstanten in Å bzw. Grad)

9. Literaturverzeichnis

1. A.M.GOLUB u. H.KÖHLER,
Chemie der Pseudohalogenide, Dr. Hüthig Verlag,
Heidelberg 1979.
2. W.BECK u. W.P.FEHLHAMMER,
MTP Int.Rev.Sci., Inorg.Chem., Ser.I, 253 (1972).
3. J.A.TOSSELL u. D.J.VAUGHAN,
Inorg.Chem. 20, 3333 (1981).
4. D.GRDENIC,
Quart.Rev. 19, 303 (1965).
5. G.THIELE, R.BAUER u. D.MESSER,
Naturwissenschaften 61, 215 (1974).
6. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Naturforsch. 30b, 19 (1975).
7. G.THIELE u. D.MESSER,
Z.Anorg.Allg.Chem. 421, 24 (1976).
8. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Naturforsch. 32b, 1239 (1977).
9. R.G.PEARSON,
J.Amer.Chem.Soc. 85, 3533 (1963).
10. F.BASOLO,
Coord.Chem.Rev. 3, 213 (1968).
11. A.F.WELLS,
Structural Inorganic Chemistry,
Clarendon Press, Oxford 1975.
12. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Naturforsch. 33b, 597 (1978).
13. R.S.NYHOLM,
Proc.Chem.Soc.London 1961, 273.

14. J.D.DUNITZ u. L.E.ORGEL,
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 2, 1 (1960).
15. R.C.SECCOMBE u. C.H.L.KENNARD,
J.Organomet.Chem. 18, 243 (1969).
16. K.KURODA u. P.S.GENTILE,
Inorg.Nucl.Chem.Lett. 3, 151 (1967).
17. W.MORELL u. D.BREITINGER,
J.Organomet.Chem. 71, C43 (1974).
18. Z.V.ZVONKOVA,
Z.Fiz.Chim. 26, 1798 (1952).
19. A.L.BEAUCHAMP u. D.GOUTIER,
Canad.J.Chem. 50, 977 (1972).
20. I.LINDQVIST,
Acta Crystallogr. 10, 29 (1957).
21. J.W.JEFFREY u. K.M.ROSE,
Acta Crystallogr. B24, 653 (1968).
22. J.M.HOMAN, J.M.KAWAMOTO u. G.L.MORGAN,
Inorg.Chem. 9, 2533 (1970).
23. K.DEHNICKE,
J.Organomet.Chem. 9, 11 (1967).
24. A.MAWBY u. G.E.PRINGLE,
Chem.Commun. 385 (1970).
25. A.HAIM u. N.SUTIN,
J. Amer.Chem.Soc. 87, 4210 (1965).
26. S.AHRLAND, J.CHATT u. N.R.DAVIES,
Quart.Rev.Chem.Soc. 12, 265 (1958).
27. G.SCHWARZENBACH,
Adv.Inorg.Chem.Radiochem. 3, 257 (1961).
28. G.KLOPMAN,
J.Amer.Chem.Soc. 90, 223 (1968).

29. D.F.SHRIVER u. J.POSNER
J.Amer.Chem.Soc. 88, 1672 (1966).
30. J.W.BATS,
Acta Crystallogr. B33, 466 (1977).
31. W.C.HAMILTON,
Acta Crystallogr. B18, 502 (1965).
32. E.PRINCE,
Acta Crystallogr. B38, 1099 (1982).
33. P.P.SINGH u. S.B.SHARMA,
J.Coord.Chem. 6, 65 (1976).
34. A.TRAMER,
J.Chim.Phys. 59, 232 (1962).
35. Y.Y.KHARITONOV, G.V.TSINTSADZE u. A.Y.TSIVADZE,
Russ.J.Inorg.Chem. 15(3), 364 (1970).
36. K.MEREITER u. A.PREISINGER,
Acta Crystallogr. B38, 382 (1982).
37. Z.V.ZVONKOVA u. G.S.ZHDANOV,
Z.Fiz.Chim. 24, 1345 (1950).
38. P.P.SINGH, S.A.KHAN, MEENA DUBEY u. O.P.AGRawal,
Inorg.Chim.Acta 33, 15 (1979).
39. D.MESSER,
Dissertation, Universität Erlangen - Nürnberg (1973).
40. T.INOUE,
Japan.J.Chem. 3, 131 (1928).
41. A.NORDSTRÖM,
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 4, 989 (1871).
42. A.ROSENHEIM u. R.COHN,
Z.Anorg.Allg.Chem. 27, 280 (1901).
43. D.E.SCAIFE,
Inorg.Chem. 6, 625 (1967).

44. M.JIZUKA u. T.SUDO,
Z.Kristallogr. 126, 376 (1968).
45. A.KORCZYNSKI,
Roczniki Chem. 36, 1539 (1962).
46. C.FRIEBEL u. M.J.GONZALEZ GARMENDIA,
Z.Naturforsch. 30b, 883 (1975).
47. H.BÖHLAND u. E.MÜHLE,
Z.Anorg.Allg.Chem. 379, 273 (1970).
48. R.MAKHIJA, L.PAZDERNIK u. R.RIVEST,
Canad.J.Chem. 51, 438 (1973).
49. CHOU KUO-CHAN u. M.A.PORAI-KOSHITS,
Kristallografiya 5, 462 (1960).
50. G.THIELE u. P.HILFRICH,
Z.Anorg.Allg.Chem. 461, 109 (1980).
51. G.THIELE, K.BRODERSEN u. H.FROHRING,
Z.Naturforsch. 36b, 180 (1981).
52. F.H.KRUSE,
Acta Crystallogr. B16, 105 (1963).
53. E.J.HARMSSEN,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 100, 208 (1938).
54. H.-U.HUMMEL,
Diplomarbeit, Universität Erlangen - Nürnberg (1980).
55. J.HORNSTRA u. B.STUBBE,
Processing of paper tape output of single-crystal
diffractometer PW 1100, Philips N.V., Eindhoven 1972.

56. G.M.SHELDRIK,
SHELX - 76. Program for crystal structure determination.
Univ. of Cambridge, England 1976.
57. I.L.KARLE, K.S.DRAGONETTE u. S.A.BRENNER,
Acta Crystallogr. 19, 713 (1965).
58. A.J.C.WILSON,
Nature 150, 151 (1942).
59. M.PETERSE u. J.H.PALM,
Acta Crystallogr. B20, 147 (1966).
60. International Tables for x - Ray Crystallography,
Kynoch Press, Birmingham 1972.
61. K.YVON, W.JEITSCHKO u. E.PARTHE,
J.Appl.Cryst. 10, 73 (1977).
62. A.FERRARI, A.BRAIBANTI, G.BIGLIARDI u. A.M.LANFREDI,
Acta Crystallogr. B18, 367 (1965).
63. A.J.CANTY u. G.B.DEACON,
Inorg.Chim.Acta 45, L225 (1980).
64. C.K.JOHNSON,
Technical Information Report, Oak Ridge National
Laboratory 3794, Oak Ridge, June 1965.
65. R.D.SHANNON u. C.T.PREWITT,
Acta Crystallogr. B25, 925 (1969).
66. F.A.BANNISTER,
Mineral.Mag. 23, 188 (1932).
67. W.C.HAMILTON u. J.A.IBERS,
Hydrogen Bonding in Solids, pp. 14-16,
Benjamin, New York 1968.
68. K.SASVARI u. G.A.JEFFREY,
Acta Crystallogr. 20, 875 (1966).

69. J.R.CLARK, H.T.EVANS u. R.C.ERD,
Acta Crystallogr. B36, 2736 (1980).
70. Z.V.ZVONKOVA u. G.S.ZHDANOV,
Z.Fiz.Chim. 26, 586 (1952).
71. A.L.BEAUCHAMP, B.SAPERAS u. R.RIVEST,
Canad.J.Chem. 49, 3579 (1971).
72. P.M.HILL, H.S.PEISER u. J.R.RAIT,
Acta Crystallogr. 2, 981 (1956).
73. A.T.JENSEN,
Danske Vidensk.Selsk., Medd. 17(9), 27 (1940).
74. L.CIAVATTA u. M.GRIMALDINI,
Inorg.Chim.Acta 4, 312 (1970).
75. F.A.COTTON u. G.WILKINSON,
Anorganische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
76. P.MAIN,
MULTAN 80. A System of Computer Programs for the
Automatic Solution of Crystal structures from x - Ray
Diffraction Data. University of York, England 1980.
77. R.GRÖNBACK u. J.D.DUNITZ,
Helv.Chim.Acta 47, 1889 (1964).
78. J.M.EPSTEIN, J.C.DEWAN, D.L.KEPERT u. A.H.WHITE,
J.C.S.Dalton 1949 (1974).
79. R.S.McEWEN, G.A.SIM u. C.R.JOHNSON,
Chem.Comm. 17, 885 (1967).
80. H.M.FROHRING,
Dissertation, Universität Erlangen - Nürnberg (1980).
81. H.WONDRATSCHEK u. W.JEITSCHKO,
Acta Crystallogr. A32, 664 (1976).
82. A.A.SCHILT u. R.C.TAYLOR,
J.Inorg.Nucl.Chem. 9, 211 (1959).

83. R.L.CARLIN, J.ROITMAN, M.DANKLEFF u. J.O.EDWARDS,
Inorg.Chem. 1, 182 (1962).
84. K.KRISHAN u. R.A.PLANE,
Inorg.Chem. 5, 852 (1966).
85. K.R.ANDRESS u. J.GUNDERMANN,
Z.Kristallogr., Kristallgeometr., Kristallphysik,
Kristallchem. 87A, 345 (1934).
86. A.LECLAIRE u. M.M.BOREL,
Acta Crystallogr. B33, 2938 (1977).
87. L.H.JONES,
J.Chem.Phys. 28, 1234 (1958).
88. P.C.H.MITCHELL u. P.J.P.WILLIAMS,
J.Chem.Soc. 1912 (1960).
89. L.H.JONES,
J.Chem.Phys. 25, 1069 (1956).
90. D.FORSTER u. D.M.L.GOODGAME,
Inorg.Chem. 4, 715 (1965).
91. R.J.H.CLARK u. C.S.WILLIAMS,
Spectrochim.Acta 22, 1081 (1966).
92. R.A.BAILEY, S.L.KOZAK, T.W.MICHELSSEN u. W.N.MILLS,
Coord.Chem.Rev. 6, 407 (1971).
93. J.WEIDLEIN, U.MÜLLER u. K.DEHNICKE,
Schwingungsspektroskopie, Georg Thieme Verlag,
Stuttgart 1982.
94. A.N.SERGEYEVA, L.I.PAVLENKO, L.N.KOHUT u. J.I.TKACHENKO,
J.Mol.Structure 19, 513 (1973).
95. P.A.DOWS, A.HAIM u. W.K.WILLMARTH,
J.Inorg.Nucl.Chem. 21, 33 (1961).
96. W.S.BENEDICT, N.GAILAR u. E.K.PLYLER,
J.Chem.Phys. 24, 1139 (1956).

97. K.NAKAMOTO,
Infrared Spectra of Inorganic and Coordination
Compounds, J.Wiley and Sons, New York 1978.
98. P.J.LUCCHESI u. W.A.GLASSON,
J.Amer.Chem.Soc. 78, 1347 (1956).
99. J.FUJITA, K.NAKAMOTO u. M.KOBAYASHI,
J.Amer.Chem.Soc. 78, 3963 (1956).
100. L.N.KULESHOVA u. P.M.ZORKII,
Acta Crystallogr. B37, 1363 (1981).
101. L.PAULING,
Die Natur der chemischen Bindung, Verlag Chemie,
Weinheim 1964.
102. O.LINDQUIST u. F.WENGELIN,
Ark.Kemi 28, 179 (1967).
103. J.SCHUBERT,
Erlangen 1982.
104. H.BURZLAFF u. R.BÖHME,
unveröffentlicht.
105. R.P.J.COONEY u. J.R.HALL,
Aus.J.Chem. 22, 2117 (1969).

Lebenslauf

Hans-Ulrich Hummel

30.01.1954	geboren in Duderstadt
03.10.1975	Heirat
29.01.1982	Geburt der Tochter Chiara-Raphaela

Eltern

Johannes Paul Hummel, Textiltechniker, und
Therese Hummel, geborene Hartmann

Schulausbildung

1961 - 1967	Volksschule in Lambrecht, Pfalz und Krumbach, Schwaben
1967 - 1971	Realschule Krumbach
1971 - 1973	Fachoberschule Krumbach
08.06.1973	Fachhochschulreife, technischer Zweig
WS 1973/74 - SS 1974	Fachhochschule Nürnberg, Fachbereich technische Chemie
31.07.1974	Fachgebundene Hochschulreife
WS 1974/75 - SS 1980	Studium Chemie-Diplom an der Universität Erlangen-Nürnberg
27.09.1977	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
01.08.1980	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung

Tätigkeiten am Institut für Anorganische Chemie I der
Universität Erlangen-Nürnberg

01.03.1980 - 31.07.1980	studentische Hilfskraft
01.08.1980 - 31.10.1980	wissenschaftliche Hilfskraft
seit 01.11.1980	wissenschaftlicher Mitarbeiter



Copy - Center 2000

852 ERLANGEN · Obere Karlstr. 30
Tel. 09131-26197